

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



Maestría en Ciencias en Nanociencias

**Ensamblaje de óxidos complejos por ALD: Estudio sobre el
vanadato de bismuto**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Jesús Manuel Aguilar Torres

Ensenada, Baja California, México
2021

Tesis defendida por
Jesús Manuel Aguilar Torres

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Gerardo Soto Herrera
Director de tesis

Miembros del comité

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez

Dr. Francisco Javier Carranza Chávez



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Jesús Manuel Aguilar Torres © 2021

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Jesús Manuel Aguilar Torres** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Ensamblaje de óxidos complejos por ALD: Estudio sobre el vanadato de bismuto

Resumen aprobado por:

Dr. Gerardo Soto Herrera
Director de tesis

En las últimas décadas la población se ha visto involucrada en un constante desarrollo tecnológico. Uno de los componentes más importantes en la mayoría de los dispositivos electrónicos son las baterías, y recientemente, las baterías de estado sólido han sido el foco de atención. Aunque actualmente existen baterías de estado sólido a base de Li, éstas presentan algunos inconvenientes como el riesgo de explosión. El cerámico Bismuto-Vanadato de Cobre (BICUVOX) resulta ser un potencial candidato como electrolito para la aplicación en baterías de estado sólido de película delgada gracias a su gran estabilidad. La técnica de Depósito por Capa Atómica (ALD) es un método eficaz para obtener películas delgadas con espesor controlado; por lo tanto, en esta tesis se sintetizaron películas delgadas de óxido de vanadio como punto de partida para ensamblar el cerámico BICUVOX por ALD. De forma adicional se establecieron las bases teóricas y técnicas para demostrar que es posible sintetizar óxidos complejos (como lo es el BICUVOX) por ALD. Las películas delgadas de óxido de vanadio se sometieron a tratamientos térmicos en aire y nitrógeno con la intención de modificar la estructura cristalina. También se realizaron caracterizaciones por Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) con erosión iónica, Difracción de rayos X (XRD) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para determinar la composición química elemental, el porcentaje atómico superficial, el estado de oxidación, la estructura cristalina y la morfología de los óxidos de vanadio obtenidos; además, se determinaron los espesores, brecha de energía prohibida óptica, y constantes ópticas de los mismos por medio de elipsometría. También se diseñó y fabricó un contenedor de acero especial para el equipo BENEQ TFS 200 para almacenar el precursor óxido tri-iso-propoxido de vanadio (VTOP) y llevar a cabo la síntesis por ALD. Las caracterizaciones identificaron películas de V_2O_5 amorfo para las películas sintetizadas, V_2O_5 ortorrómbico después de tratamiento térmico en aire y una mezcla de óxidos de vanadio para las películas con tratamiento térmico en nitrógeno; concluyendo que el V_2O_5 amorfo podría ser la estructura más conveniente para obtener BICUVOX por ALD en trabajos futuros.

Palabras Clave: Baterías de estado sólido, conductor iónico sólido, Óxido complejo, Óxido de vanadio, Depósito por Capa Atómica.

Abstract of the thesis presented by **Jesus Manuel Aguilar Torres** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Assembly of complex oxides by ALD: Study on bismuth vanadate

Abstract approved by:

Dr. Gerardo Soto Herrera
Thesis Director

In recent decades the population has been involved in constant technological development. One of the essential components in most electronic devices is batteries, and recently, solid-state batteries have been the focus of attention. However, there are currently Li-based solid-state batteries, which show some drawbacks such as the risk of explosion. The ceramic Bismuth-Copper Vanadate (BICUVOX) turns out to be a potential candidate as an electrolyte for application in thin-film solid-state batteries due to its outstanding stability. The Atomic Layer Deposition (ALD) technique turns out to be an efficient method to obtain thin films with controlled thickness; therefore, in this thesis, thin films of vanadium oxide were synthesized as a starting point to reach the BICUVOX ceramic by ALD. Additionally, the theoretical and technical bases were established to prove that it is possible to synthesize complex oxides (such as BICUVOX) by ALD. The thin films of vanadium oxide were subjected to heat treatments in air and nitrogen to modify the crystalline structure. Characterizations were also carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with ionic erosion, X-ray diffraction (XRD), and Atomic Force Microscopy (AFM) to determine the elemental chemical composition, the surface atomic percentage, the oxidation state, the crystalline structure, and the morphology of the vanadium oxides obtained; in addition, the thicknesses, optical band gap, and their optical constants were determined through ellipsometry. A custom steel container was also designed and manufactured for the BENEQ TFS 200 equipment to store the vanadium tri-iso-propoxide precursor (VTOP) and carry out the ALD synthesis. The characterizations identified amorphous V_2O_5 films for the synthesized films, orthorhombic V_2O_5 for the air-heat treated films, and a mixture of vanadium oxides for the nitrogen heat-treated films, concluding that amorphous V_2O_5 could be the most suitable structure to obtain BICUVOX by ALD in future works.

Keywords: Solid State Battery, Solid Ionic Conductor, Complex Oxide, Vanadium Oxide, Atomic Layer Deposit.

Dedicatoria

A Dios por mantenerse a mi lado y ser mi guía en todo momento.

A mis padres Jesús Manuel Aguilar Castillo y María de la Cruz Torres Cervantes y a mis hermanos(as) Zully Janeth Aguilar Torres, Laisa Priscila Aguilar Torres y Josué Uriel Aguilar Torres por ser mis pilares en la vida y ser el apoyo incondicional que siempre está presente.

A mis familiares, amigos y conocidos cercanos por creer en mí y haberme apoyado en los tiempos buenos, así como en los malos.

A mis amigos cercanos Guillermo Pereda, Eduardo Hernández, Axel Ortiz, Lizeth Alvares, Andrea Bernal, Frida Aceves, Yesenia Martínez, Edi Espinoza, Yosafat Lopez, Adán Magaña, David Arce y Juan Ángel Murillo que, aunque en algunos momentos la distancia nos separa, sé que siempre puedo contar con ellos.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por ser mi casa de estudio durante los últimos 2 años.

Un agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero otorgado a través de los programas de becarios de posgrado.

A mi director de tesis, el Dr. Gerardo Soto Herrera por dirigir y aportar las ideas fundamentales para la realización de esta tesis.

Al Dr. Hugo Tizado por proporcionar apoyo técnico y financiero para la compra de insumos indispensables.

Al Dr. Francisco Carranza por ser parte de mi comité de tesis y sus observaciones al presente trabajo.

Al Dr. David Domínguez, a la M.C. Eloísa Aparicio, al Tec. Jaime Mendoza, a la Dr. Noemí Abundiz y al Dr. Eduardo Murillo por el apoyo en las caracterizaciones de XPS, XRD, Elipsometría y AFM. A Israel Gradilla y Francisco Ruiz. En especial a Enrique Medina y CICESE por su apoyo en el taller de maquinado.

Al M.C. Luis Arce, al M.I. Jorge Vásquez, al M.C Oscar Romo y al Ing. Fernando Solorio por el apoyo técnico en el maquinado de piezas y en el trabajo experimental.

A los proyectos DGAPA-UNAM, PAPIIT (IN-113219, IN-110018, IN-103220, IN-112117, IA-104120 and IA-101018), PAPIIME (PE-100318 and PE-101317), FORDECyT (272894), CONACyT (A1-S-21084, A1-S-21323, A1-S-26789) and FONCICyT 246648.

Tabla de contenido

Resumen en español	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de tablas	xi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.1.1 Energías renovables como solución ecológica a la demanda eléctrica actual.....	1
1.1.2 Baterías como sistemas de almacenamiento de energía para las energías renovables.....	2
1.1.3 Detalles técnicos fundamentales para el desarrollo de baterías.....	2
1.1.4 Una nueva generación de baterías: Baterías de Estado Sólido.....	3
1.2 Justificación.....	5
1.3 Hipótesis	6
1.4 Objetivo general	6
1.5 Metas	7
Capítulo 2. Marco teórico.....	8
2.1 Principios básicos de operación y fabricación de baterías.....	8
2.2 Definición de electrolitos sólidos.....	11
2.3 Cerámicos como electrolitos sólidos	14
2.4 La potencial aplicación del BICUVOX como electrolito en las baterías de estado sólido	15
2.5 Óxidos binarios por ALD.....	18
2.6 Fundamentos para sintetizar BICUVOX por ALD	25
Capítulo 3. Metodología y materiales.....	27
3.1 Principio de funcionamiento del equipo BENEQ TFS 200.....	27
3.2 Manipulación y almacenaje del precursor VTOP	29

3.3	Proceso ALD en el equipo BENEQ TFS 200	30
3.4	Síntesis de óxido de vanadio por ALD	31
3.5	Caracterizaciones	32
3.6	Métodos para el procesamiento de datos	34
3.6.1.	Determinación de Brecha Óptica por Elipsometría	34
3.6.2.	Determinación de porcentaje atómico superficial y estado de oxidación promedio por XPS...34	
Capítulo 4. Resultados y discusiones		36
4.1	Medición de espesores por elipsometría	36
4.2	Análisis químico del óxido de vanadio por Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	37
4.3	Análisis estructural del óxido de vanadio por Difracción de rayos X (XRD)	44
4.4	Constantes ópticas del óxido de vanadio por Elipsometría	46
4.5	Brecha óptica del óxido de vanadio por Elipsometría	50
4.6	Análisis morfológico del óxido de vanadio por Microscopio de fuerza atómica (AFM)	52
4.7	Recomendaciones para sintetizar BICUVOX por la técnica de ALD	56
4.7.1.	Propiedades fisicoquímicas del precursor VTOP	56
4.7.2.	Óxido de vanadio como sitio de anclaje para precursores organometálicos.	59
Capítulo 5. Conclusiones		66
Literatura citada		68
Anexo A. Diseño y fabricación de contenedor metálico		76
Anexo B. Tabulación de porcentaje atómico superficial por XPS		81
Anexo C. Patrones de difracción		84
Anexo D. Algoritmo para el depósito de óxido de vanadio en el equipo BENEQ TFS 200		86

Lista de figuras

Figura 1. Esquema de la movilidad de iones de Li^+ y electrones durante la carga y descarga. Se ejemplifica con algunos electrodos y electrolitos que son utilizados para BES.	10
Figura 2. Representación esquemática de los defectos puntuales de red (vacancias y sitios intersticiales) presentes en el NaCl.....	12
Figura 3. Vacancia de catión generada a partir del dopaje de un catión con mayor estado de oxidación en la red cristalina.	13
Figura 4. Gráfica de Arrhenius que muestra la conductividad iónica de materiales cerámicos.....	14
Figura 5. Representación esquemática de las fases Aurivillius. La estructura cristalina hace referencia a un ensamble tipo “sandwich” donde el “pan” está formado por una capa de óxido de bismuto (esferas naranjas y rojas para el Bi y O respectivamente) y el “contenido” está formado por capas perovskita (a) =2, b) =3 y c) =4 capas). Las esferas color amarillo representan cationes A de mayor tamaño que los cationes B (esferas azules), donde estos últimos se encuentran en los sitios octraedrales de oxígeno. (Olivera et al. 2007).....	16
Figura 6. Representación esquemática del vanadio en el BIMEVOX con vacancias ecuatoriales (a), vacancias apicales (b) y vacancias mixtas (c).....	17
Figura 7. Mecanismo de conducción en BIMEVOX. Las flechas cortas indican el movimiento de oxígeno, las flechas largas indican la transferencia de oxígeno hacia las vacancias mientras las líneas punteadas señalan las vacancias ligadas al vanadio.	17
Figura 8. Esquema del proceso del crecimiento de películas delgadas mediante ALD el cual consiste de cuatro etapas básicas.	19
Figura 9. Sistemas ALD con válvula entre reactor y bomba de vacío a), y sin válvula entre ellas b).....	20
Figura 10. Presión de vapor de precursores órgano-metálicos en función de la temperatura. A la derecha, se encuentran los nombres de cada una de las abreviaciones en la gráfica.	21
Figura 11. Comportamiento del crecimiento de una película en función de la temperatura. Ventana ALD.	23
Figura 12. Posibles superficies creadas a partir de la interacción entre una molécula precursora A^{gas} y una superficie con moléculas precursoras quimisorbidas A^{che}	24
Figura 13. Equipo BENEQ TFS 200 para el depósito de películas delgadas por ALD.....	27
Figura 14. Representación esquemática del equipo BENEQ TFS 200.	28
Figura 15. Cámara de atmosfera inerte marca VAC.....	29
Figura 17. Espesores para los lotes M1-M4 en función del tiempo de dosis de VTOP, a). Espesores de los lotes M5-M8 en función de la temperatura, b).	37

Figura 18. Espectros generales XPS para la muestra VOX antes y después de erosión iónica.	38
Figura 19. Ventanas de alta resolución de los elementos V, O y C para la muestra VOX antes (a) y después (b) de la EI. Cada grafica representa el espectro de un elemento. Las curvas de colores (verde, rojo y azul) en cada ventana representan las gaussianas que componen el espectro general (curva color negro) de cada elemento. Cada gaussiana está asociada a un enlace químico. ...	39
Figura 20. Espectros generales de XPS para las muestras TTA (a) y TTN (b) antes y después de la erosión.	40
Figura 21. Ventanas de alta resolución de los elementos V, O y C para la muestra TTA antes (a) y después (b) de la erosión iónica. Cada grafica representa el espectro de un elemento. Las curvas de colores (verde, rojo y azul) en cada ventana representan las gaussianas que componen el espectro general (curva color negro) de cada elemento. Cada gaussiana está asociada a un enlace químico.	41
Figura 22. Ventanas de alta resolución de los elementos V, O y C para la muestra TTN antes (a) y después (b) de la erosión iónica. Cada grafica representa el espectro de un elemento. Las curvas de colores (verde, rojo y azul) en cada ventana representan las gaussianas que componen el espectro general (curva color negro) de cada elemento. Cada gaussiana está asociada a un enlace químico.	42
Figura 23 Comparación de la posición de las señales O1s, V2p 1/2 y 3/2 para las muestras VOX, TTA y TTN. Se puede observar el desplazamiento de las señales en las muestras TTA y TTN con respecto a las señales de la muestra de referencia VOX.	43
Figura 24. Difractogramas de las muestras VOX, TTN y TTA.....	45
Figura 25. Constantes ópticas n y k para la muestra VOX.	47
Figura 26. Constantes ópticas n y k para la muestra TTA.	48
Figura 28. Gráfica de Tauc para la estimación de BG directo en las muestras VOX, TTN y TTA.	51
Figura 29. Gráfica de Tauc para la estimación de BG indirecto en las muestras VOX, TTN y TTA.....	51
Figura 30. Morfologías superficiales en vista 2D y 3D de la muestra VOX (a) y b)). Histograma de región del área analizada, c).....	53
Figura 31. Morfologías superficiales en vista 2D y 2D para la muestra TTA (a) y (b). Perfil lineal de la longitud analizada (c) y su respectivo histograma (d).....	54
Figura 32. Morfologías superficiales en vista 2D y 3D de la muestra TTN (a) y b)). Histograma de región del área analizada, c).....	55
Figura 33. Interacción entre una molécula de agua y una molécula de alcóxido metálico.....	57
Figura 34. Enlace M-O-M entre dos alcóxidos metálicos por proceso de deshidratación.	58
Figura 36. Presión de vapor en función de la temperatura para el organometal VTOP.....	59
Figura 37. Esquema de posibles estructuras de vanadia soportada (a-c).	61

Figura 38. Quimisorción disociativa de metanol a 120° C en vanadia soportada sobre silicio.....	62
Figura 39. Molécula organometálica oxido triisopropóxido de vanadio (VTOP). Formula química: VO(OiPr) ₃	62
Figura 40. Reacciones posibles sobre sitios silanoles y siloxanos al ser expuestos al organometal VO(O ⁱ Pr) ₃	63
Figura 41. Complejos 2m y 2b propuestos por Hoger et al por reacción de VTOP sobre sitios silanoles y siloxanos.....	64
Figura 42. Dimensiones de la tapa brida. Se realizaron 3 hoyos con un diametro de 0.75 pulgadas. Todas las dimensiones se encuentran en pulgadas.....	77
Figura 43. Piezas Bodies Bulkhead soldadas a la tapa brida. Vista superior a), e inferior b).....	77
Figura 44. Base de aluminio fabricada por CNC. Las dimensiones están dadas en pulgadas.....	78
Figura 45. Contenedor fabricado en taller de maquinado de metales para el precursor VTOP.	78
Figura 46. Esquema que representa el montaje para realizar pruebas de vacío en el contenedor fabricado.	79
Figura 47. Contenedor instalado en una fuente caliente del equipo BENEQ TFS 200. Las flechas naranjas indican la dirección del gas de arrastre.....	80
Figura 48. Ensamblaje del contenedor fabricado diseñado por SolidWorks.	80
Figura 49. Ficha cristalográfica (ICSD: 67122) del cuarzo bajo utilizado para indexar los índices de Miller del difractograma de la muestra VOX.....	84
Figura 50. Ficha cristalográfica (ICSD: 180899) del óxido de silicio-Cristobalita alfa para indexar los índices de Miller del difractograma de la muestra TTN Muestra TTN.....	84
Figura 51. Ficha cristalográfica (ICSD: 15984) pentaóxido de vanadio ortorrómbico para indexar los índices de Miller del difractograma de la muestra TTA.	85

Lista de tablas

Tabla 1. Resumen de síntesis de Al_2O_3 por la técnica de ALD. GPC= Growth Per Cycle.	22
Tabla 2. Condiciones de trabajo para el depósito de películas delgadas por ALD.	29
Tabla 3. Matriz de experimentos por ALD para sintetizar óxido de vanadio. Las muestras en los lotes M1-M4 fueron utilizadas para determinar una curva de saturación.	31
Tabla 4. Parámetros de tratamientos térmicos para óxidos de vanadio (TTA y TTN).	32
Tabla 5. Matriz de experimentos por ALD para conocer el efecto de la temperatura en el espesor del óxido de vanadio.	32
Tabla 6. Enlistado de las energías de enlace asociadas a las señales $\text{O}1s$, $\text{V}2p\ 1/2$ y $3/2$ para las muestras VOX, TTA y TTN. $\Delta E = E_{\text{O}1s} - E_{\text{V}2p\ 3/2}$	43
Tabla 7. Piezas y materiales para la fabricación de contenedor metálico.	76
Tabla 8. Presión en el interior del contenedor en función del tiempo.	79
Tabla 9. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra VOX sin erosión iónica.	81
Tabla 10. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra VOX con erosión iónica.	81
Tabla 11. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra TTA sin erosión iónica.	82
Tabla 12. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra TTA con erosión iónica.	82
Tabla 13. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra TTN sin erosión iónica.	83
Tabla 14. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra TTN con erosión iónica.	83

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

1.1.1 Energías renovables como solución ecológica a la demanda eléctrica actual

El ser humano se ha visto rodeado de una gran variedad de artículos y dispositivos electrónicos los cuales han traído comodidad y beneficio al estilo de vida actual. Componentes electrónicos como transistores, capacitores y baterías se encuentran presentes en una gran cantidad de dispositivos electrónicos (celulares, computadoras, televisiones, etc.). En un lapso de tiempo relativamente corto la población mundial ha aumentado de los 3 billones (3×10^9), en 1960, hasta los 7.5 billones en 2017 (Letcher 2014; Lucia 2017). Esto ha traído consecuencias, entre las cuales se encuentra la necesidad de incrementar la energía producida para satisfacer el consumo actual. Al presente, la producción de energía en el mundo proviene de fuentes primarias como petróleo, carbón, gas natural, fuentes nucleares, etcétera; siendo el carbón y el petróleo las que mayor energía aportan. La energía se utiliza principalmente en el sector industrial, el transporte y la producción de electricidad, hablando en términos generales (Letcher 2014). Otra consecuencia importante del aumento de la población es el impacto ecológico. El cambio climático está directamente relacionado con la alta demanda energética debido al aumento de dióxido de carbono (CO_2) que se genera al quemar petróleo, carbón y gas natural. Los niveles de CO_2 en la atmósfera han pasado de 315×10^{-6} a 406.42×10^{-6} partes por millón (ppm) en las últimas décadas (1957-2017), produciendo un incremento acelerado de la temperatura global y el deshielo de los polos; y por ende, la expansión de los océanos (Theo Stein, 2017.; “Cambio Climático,” 2018.). Como respuesta la Organización de las Naciones Unidas (ONU) ha propuesto instrumentos jurídicos, como el Protocolo de Kyoto y el Acuerdo de París con la finalidad de disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero y desacelerar el incremento de la temperatura global al unir esfuerzos entre naciones (“Cambio Climático,” 2018.). La International Energy Agency (IEA) señaló que en el 2016 la producción de electricidad y calor contribuyeron un 42% a las emisiones de CO_2 en todo el mundo; esto se debe a que 67.3% de la energía eléctrica producida proviene de petróleo, carbón y gas natural (“CO2 Emissions Statistics,” 2018.; “Electricity Statistics,” 2018.). Por otro lado, las fuentes de Energías Renovables (ER) (hidroeléctrica, solar, eólica y geotérmica) aportan solamente 22.2% en la producción de electricidad mundial, sin contemplar la energía nuclear. Emplear ER resulta atractivo ya que no hay emisiones de CO_2 y prometen ser una opción más amigable con el ambiente.

1.1.2 Baterías como sistemas de almacenamiento de energía para las energías renovables

Es necesario tener en cuenta ciertos aspectos técnicos para aumentar el porcentaje de producción de electricidad con ER. El modo tradicional de operación de las redes eléctricas consiste en un balance entre generación y consumo; en otras palabras, se rige bajo el concepto de oferta y demanda. La electricidad generada debe ser entregada inmediatamente y debe haber un equilibrio entre gasto y producción (Zhang et al. 2018). Para la producción de energía eléctrica las ER dependen de dos retos: los equipos de recolección de energía (como paneles fotovoltaicos, colectores solares, aerogeneradores, etc.) y de las condiciones climáticas (días nublados, lluvias, intensidad del viento, entre otros). Es decir, la producción de energía eléctrica con ER resulta ser variable con respecto al tiempo atmosférico, y por lo tanto se requiere de sistemas de almacenamiento de energía (SAE) que permitan una entrega constante de energía eléctrica independientemente de las condiciones meteorológicas. Este es un requisito trascendental para que las ER se apeguen al modo de operación de las redes eléctricas.

Los SAE se pueden clasificar en grupos según su principio de funcionamiento: mecánicos, químicos, electroquímicos, eléctricos y térmicos (Tharumalingam, Dusseault, and Fraser 2019). Cada uno de los sistemas mencionados posee ciertas características como tiempo de vida, ciclos de uso, densidad de energía, densidad de potencia, etc.; la elección del sistema depende del objetivo que se desee alcanzar. Las baterías (sistema electroquímico) resultan ser una buena opción para ser acopladas a los equipos de colección de energía eléctrica debido a que poseen altas densidades de energía, además de ser eficientes, fáciles de usar y portátiles. La idea de acoplar baterías a sistemas de recolección de ER es almacenar la energía eléctrica sin importar el tiempo atmosférico y ser suministrada en función de la demanda. De esta manera existiría una ruta confiable para suplir la demanda energética de la población minimizando las emisiones de CO₂. Hasta este punto se ha mencionado la importancia de la disminución de emisiones de CO₂ y cómo puede ser logrado por medio de ER; he aquí que las baterías son componentes valiosos para aprovechar eficientemente las ER. No obstante, las baterías no solo son de relevancia para la disminución de CO₂, también son de gran importancia para el desarrollo tecnológico en otras áreas.

1.1.3 Detalles técnicos fundamentales para el desarrollo de baterías.

Tomando como premisa la idea de usar baterías en sistemas de ER, hay que considerar que la capacidad o densidad de energía es la capacidad en peso de una batería y está dada por la masa y naturaleza de los

electrodos, mientras que la potencia específica se entiende como la potencia de salida de la batería dividida por su masa y esta depende en mayor medida de la conductividad iónica del electrolito; por lo que el desempeño final de la batería dependerá tanto de los materiales utilizados como de su configuración geométrica, es decir, su volumen. Dado que las baterías están condicionadas por las bajas conductividades iónicas de sus electrolitos, en el orden de los $\mu\text{S}/\text{cm}$, la solución al problema anterior estará dada por el uso de baterías de volumen considerable para altas cargas eléctricas. Considerando que una batería puede contener una cantidad definida de celdas con la intención de alcanzar un voltaje (conexión serie) o corriente (conexión paralela) para ser aplicada en sistemas de recolección de ER; entonces cuando se trata de aumentar la potencia específica, hablando en términos de diseño, costo y eficiencia, es preferente tener un electrolito con una conductividad iónica que se encuentre al menos en el orden de los mS/cm (Vereecken 2016). Tener conductividades iónicas altas permitirá tener una potencia específica igual a las baterías de ácido sulfúrico, permitiendo así altas cargas eléctricas, pero con un volumen reducido como consecuencia de usar un menor número de celdas o celdas más compactas. Por lo tanto, uno de los principales retos en las baterías para ser aplicadas en los sistemas de recolección de ER es mejorar la conductividad iónica del electrolito a temperatura ambiente.

1.1.4 Una nueva generación de baterías: Baterías de Estado Sólido.

Antes de entrar en la temática principal del presente trabajo empezaremos por realizar un análisis retrospectivo hasta llegar al estado actual de desarrollo de las baterías. Los primeros experimentos electroquímicos fueron realizados por William Gilbert a inicios del siglo XVII, pero no fue hasta el año 1800 que se inventó la batería por Alessandro Volta (Fricke, 2007). Desde entonces se ha desarrollado una gran variedad de baterías para aplicaciones específicas, como la pila de plomo-ácido en 1859, que fue la primera pila recargable. Siguió las baterías de Zinc-Carbón (primera pila seca, 1867) y níquel-cadmio (primera pila alcalina, 1899); donde estas se caracterizan por necesitar poco mantenimiento. La necesidad de tener pilas recargables para sistemas de alimentación ininterrumpida motivó a que se desarrollaran diversas baterías a lo largo del siglo XX; tales como la batería de níquel e hidruro metálico en 1980, la batería de litio en 1970 y una versión mejorada de esta en 1990. Estas últimas han sido de gran interés ya que el litio es el metal más ligero, posee el potencial electroquímico más alto y proporciona la mayor densidad de energía por cantidad de peso (“Is Lithium-Ion the Ideal Battery?,” 2010.). Actualmente las baterías de iones de litio resultan ser la mejor opción en baterías recargables, siendo ideales en dispositivos como laptops y celulares, así como en automóviles eléctricos (Linden et al. 2001). Sin embargo, estas baterías

deben ser operadas bajo estrictas condiciones para evitar riesgos a la salud y seguridad. El electrolito de la batería (encargado del transporte iónico) está en fase líquida y al llegar a temperaturas por arriba de 75°C puede producir fugas, con el riesgo que ocurran corto circuitos durante cargas/descargas rápidas, dando como resultado un alto potencial de explosión e incendio.

Distintos materiales y diseños se han experimentado en baterías de iones de litio para reducir los riesgos de explosión, en donde los electrolitos de estado sólido resultan ser la opción más prometedora ya que no son materiales orgánicos. La idea de un electrolito sólido fue propuesta en 1972 por Michel Armand pero fue hasta 1978 donde junto con Duclot, utilizaron el polímero óxido de polietileno como electrolito conductor de litio (Mauger et al. 2020). Desde entonces, una serie de electrolitos como cerámicos, vidrios y sulfuros han sido desarrollados como conductores iónicos para las ahora conocidas Baterías de Estado Sólido (BES). De manera simultánea, también se dedicaron esfuerzos a desarrollar electrolitos sólidos de película delgada como respuesta a la miniaturización de dispositivos electrónicos. La primera categoría de electrolitos de película delgada tuvo lugar en los años 80, teniendo como protagonistas al Li_3N y los sulfuros. Durante los siguientes 20 años, segunda categoría, el oxinitruro de litio y fósforo (LIPON) ha sido utilizado en la actualidad en baterías flexibles comerciales; mientras que la tercera categoría, desde el año 2010 a la actualidad, involucra materiales con estructura perovskita los cuales presumen de poder ser sintetizados en película delgada, tener una gran estabilidad, bajas energías de activación (0.3 eV) y alta conductividad iónica ($1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$). Los avances en desarrollar electrolitos sólidos de película delgada se deben a progresos en las técnicas de síntesis por PVD (“Physical Vapor Deposition”) y CVD (“Chemical Vapor Deposition”) (Liang et al. 2019).

Como se puede ver, los avances científicos han permitido desarrollar una variedad de electrolitos que sirven en las BES, así como electrolitos de película delgada para la fabricación de Baterías de Estado Sólido de Película Delgada (BESPD) con la intención de resolver la problemática a los riesgos de explosión. Estas baterías poseen largos ciclos de vida, tamaño reducido, baja autodescarga, gran densidad de energía y mayor estabilidad térmica en comparación con sus antecesoras (Dirican et al. 2019b; Takada 2018). Actualmente las BES y BSPD presentan características ideales para ser acopladas a sistemas de recolección de ER, sin embargo, su desarrollo es aún incipiente y es necesario identificar los principales retos tecnológicos para llevar a cabo dicha labor.

Como se mencionó, tanto la conductividad del electrolito, como la configuración geométrica de la batería son factores clave que determinan su desempeño. Las BSPD se caracterizan por tener su electrolito sólido y/o electrodos con un espesor en el orden de los micrómetros (incluso nanómetros). La ventaja del uso de

la configuración en película delgada es que aumenta el área de los electrodos, disminuyendo su resistencia eléctrica, y al mismo tiempo reduce la sección transversal del electrolito, aumentando su conductividad. En las BESPd la posibilidad de recombinación de iones en el electrolito y la resistencia iónica son menores como consecuencia de la distancia reducida entre electrodos. También se mejora el tiempo de carga/descarga debido a que los iones tardan menos en viajar entre electrodos. Las BESPd tienen la ventaja de que pueden adquirir diversas formas y tamaños debido a las dimensiones reducidas de las mismas, por lo que pueden ajustarse al diseño de un dispositivo en específico. Esto último les confiere versatilidad para ser aplicadas en tarjetas inteligentes, sensores inalámbricos y dispositivos médicos como desfibriladores y estimuladores neuronales, entre otros (Jones et al. 2012; Dudney 2008). Por lo tanto, esta configuración de baterías tendrá su principal aplicación en diversos dispositivos de tamaño reducido, como dispositivos electrónicos portátiles, aunque no están excluidas de ser utilizadas en sistemas de recolección de ER. Cabe mencionar que la mayoría de las BES y BESPd conducen iones de litio en su electrolito, y aunque el litio les confiere ciertas virtudes como las que se mencionaron previamente, resulta conveniente tener baterías basadas en la conductividad de otros iones debido a la creciente demanda de compuestos de litio que ha elevado los precios de los mismos y, por ende, el precio de las baterías (Martin et al. 2020). Por lo tanto, el reto no solo es aumentar la conductividad iónica de un electrolito sólido a temperatura ambiente, sino también desarrollar electrolitos que permitan el paso de iones distintos al litio.

1.2 Justificación

El tema principal que se abordará en la presente tesis está dirigido al desarrollo de BES utilizando las capacidades que brinda la nanotecnología. Específicamente, el perfeccionamiento de los electrolitos sólidos para su uso en BES. Se abordará la temática de las BESPd, enfocándose en la problemática de encontrar un electrolito sólido óptimo, así como una técnica experimental que sea capaz de producir este electrolito en espesores ultradelgados y con buen control en composición y estructura.

Para ello, después de una intensa revisión bibliográfica, se propone como el electrolito ideal el cerámico Bismuto-Vanadato de Cobre (BICUVOX) debido a sus propiedades estructurales y alta conductividad iónica de oxígeno. Asimismo, se propone que la técnica que deberá emplearse será depósito por capa atómica (ALD por sus siglas en inglés). La elección de la técnica ALD radica en la alta conformalidad de las películas que produce y el control preciso a nivel sub-nanométrico de su espesor de una manera muy reproducible,

lo que permitirá tener dispositivos de dimensiones menores a 100 nm. Además, la naturaleza del crecimiento de materiales capa a capa por la técnica ALD resulta conveniente para la síntesis del cerámico BICUVOX ya que este presenta una superestructura laminar tipo “sándwich” conocida como fases Aurivillius. Lograr sintetizar películas delgadas del material BICUVOX por ALD depende del conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de los precursores involucrados, ya que solo bajo ciertas condiciones específicas se logrará la síntesis del material. Debido a las circunstancias actuales de la pandemia por COVID-19, el trabajo se ha limitado únicamente a la síntesis y caracterización del óxido de vanadio (VOx) y de forma adicional se harán tratamientos térmicos en ambientes oxidantes y reductores (aire y nitrógeno respectivamente) para conocer los posibles óxidos de vanadio que se pueden obtener; además de contener las bases técnicas y teóricas indispensables para poder obtener películas delgadas de BICUVOX por ALD en trabajos futuros a partir del material VOx obtenido.

1.3 Hipótesis

Dado que ALD es una técnica que permite el crecimiento a nivel atómico, es decir, capa a capa, ella nos permitirá producir películas ultradelgadas de complejos oxidados con estructura laminar natural, como lo son las fases de Aurivillius. Los materiales así crecidos podrían encontrar una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo, como electrolitos de estado sólido.

1.4 Objetivo general

Sentar las bases teóricas y prácticas para producir un material que presente fases de Aurivillius por ALD.

1.4.1. Objetivos específicos

Establecer las bases para depósito reproducible y eficaz de películas delgadas de BICUVOX mediante ALD en el equipo BENEQ TSF 200.

1.5 Metas

- Adaptación de recetas reportadas en la literatura para depositar óxido de vanadio para ser implementadas en el equipo BENEQ TFS 200.
- Adaptación de recetas reportadas en la literatura para depositar óxido de bismuto.
- Adaptación de recetas reportadas en la literatura para depositar óxido de cobre.
- Producir óxidos complejos Bi-Va mediante ciclos alternados de (a) y (b).
- Dopaje de los óxidos de Bi-Va mediante la incorporación de ciclos de (c).
- Depósito de contactos metálicos para mediciones de impedancia, galvanostáticas y cronoamperométricas.

Capítulo 2. Marco teórico

Como se ha planteado en el capítulo anterior, el trabajo experimental de esta tesis está dirigido a la síntesis de VOx por ALD como un material constituyente del cerámico BICUVOX para la innovación en BESP; por lo tanto, es fundamental que en este capítulo se expongan los principios básicos de las baterías y los electrolitos existentes. Haciendo énfasis en los electrolitos sólidos y sus mecanismos de conducción iónica, se evidencian los cerámicos más destacados como conductores iónicos, poniendo especial interés en la alta conductividad iónica del cerámico BICUVOX debido a sus propiedades estructurales. Por último, se describen los fundamentos teóricos y técnicos más importantes de la técnica ALD ya que es indispensable tanto para la síntesis de VOx, como para establecer los fundamentos básicos para sintetizar BICUVOX en futuros trabajos.

2.1 Principios básicos de operación y fabricación de baterías

Los constituyentes fundamentales de una batería son tres: el ánodo, el cátodo y el electrolito. Durante la descarga, el ánodo sufre un proceso de oxidación en donde libera electrones e iones; los electrones pueden viajar a través de un circuito externo y al mismo tiempo los iones viajan a través del electrolito. Los iones que provienen del proceso de oxidación del ánodo viajan hasta llegar al cátodo a través del electrolito debido al potencial de reducción que existe entre los electrodos. Hay que recordar que el electrolito no permite el paso de los electrones en sí. El cátodo cumple la función de almacenar tanto los iones que viajaron por el electrolito, como los electrones que atravesaron el circuito externo. Durante la carga de la batería ocurre el proceso inverso, donde los iones y los electrones regresan al ánodo (J. G. Kim et al. 2015). Por lo anterior una batería recargable debe utilizar procesos de oxidación-reducción altamente reversibles (ver Figura 1).

El párrafo anterior describe a grandes rasgos los procesos que ocurren en una batería, no obstante, es importante mencionar algunas particularidades que son esenciales al momento de fabricar una batería. Para que en una batería exista una transferencia de carga a causa de los electrodos, la batería debe de estar en un estado de desequilibrio termodinámico, es decir, un exceso de energía libre de Gibbs. Este exceso propicia una reacción redox espontánea en la batería la cual es responsable de la transferencia de carga eléctrica en un circuito externo. Las reacciones redox inducen un cambio en la energía libre de Gibbs, y a su vez, un cambio en el potencial del electrodo. Es por esto que, durante la descarga, el voltaje de una

batería comienza a decaer ya que dicho voltaje está directamente relacionado con el potencial de los electrodos (Zschornak et al. 2019).

El tiempo de descarga en las baterías depende en gran medida de dos factores: la densidad de energía y la densidad de potencia. La densidad de energía (Wh/kg) se puede entender como la capacidad de almacenamiento de energía que tiene una batería y a menudo está determinada por la capacidad de almacenamiento de iones móviles en los electrodos y por el potencial de descarga de la celda. Por otro lado, la densidad de potencia (W/Kg) se entiende como la rapidez con que la batería entrega la energía almacenada y puede ser modificada de acuerdo al área superficial y espesor de los electrodos. Por ejemplo, la densidad de energía aumenta mientras que la densidad de potencia disminuye cuando se aumenta el espesor de los electrodos (C. Liu, Neale, and Cao 2016; Mei et al. 2019).

Otro componente indispensable en las baterías es el electrolito. Consiste de un medio líquido o sólido que permite la migración y difusión de iones a través del mismo y a su vez bloquea el paso de electrones (Zschornak et al. 2019). Existen distintos tipos de electrolitos para aplicaciones específicas, por ejemplo, se encuentran los electrolitos líquidos orgánicos e inorgánicos, los electrolitos sólidos poliméricos e inorgánicos y los electrolitos de sistemas híbridos. No obstante, cada tipo de electrolito puede tener sus propias ventajas y desventajas en cuanto a su estabilidad, brecha de energía prohibida óptica (BG, por sus siglas en inglés) y conductividad iónica se refiere, por lo que se debe tener a consideración durante el diseño y fabricación de una batería. Por ejemplo, en el caso de los electrolitos orgánicos, si el potencial químico del ánodo se encuentra por arriba del LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía), el electrolito sufrirá un proceso de reducción cuando este en contacto con el ánodo. Por otro lado, si el cátodo tiene un potencial químico por debajo del HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía), el electrolito sufrirá un proceso de oxidación cuando este en contacto con el cátodo. Esto establece que la diferencia de potenciales químicos en el ánodo y en el cátodo debe ser menor o igual al BG del electrolito ($\mu_a - \mu_c \leq E_g$) (Goodenough and Kim 2010). Es en este caso donde las BES y BESPd salen a relucir gracias a su gran estabilidad.

En resumen, para fabricar una batería es necesario considerar los siguientes factores clave para que dicha batería pueda funcionar.

- Debe existir un potencial de reducción favorable entre los electrodos a utilizar que propicie la liberación de iones y electrones en el ánodo.

- El electrolito debe permitir el paso del ion liberado en el punto anterior y bloquear la conductividad electrónica; esto para evitar corto circuito.
- El paso de iones a través del electrolito debe ser con baja resistividad.

En otras palabras, la elección de los electrodos se encuentra sujeta a los iones que pueda conducir el electrolito. Cabe mencionar que todas las consideraciones previas no solo aplican para las baterías convencionales, sino también para las BES y BESPd.

En este mismo sentido, la motivación por la cual se han dedicado esfuerzos de investigación y desarrollo científico en torno a las BES y BESPd es debido a que estas baterías podrían alcanzar densidades de energía y potencia muy altas en comparación con las baterías convencionales actuales, además de poseer un electrolito en estado sólido que les confiere mayor estabilidad y un bajo riesgo de inflamación. En la Figura 1 se observa de forma esquemática una BES de iones de litio.

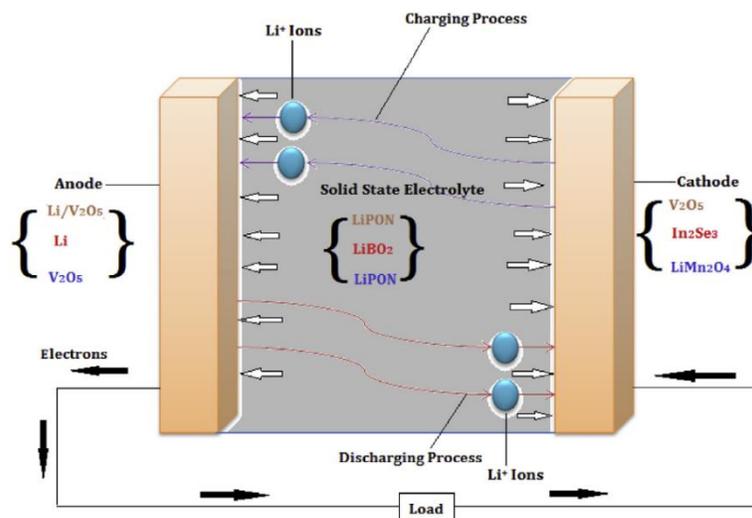


Figura 1. Esquema de la movilidad de iones de Li^+ y electrones durante la carga y descarga. Se ejemplifica con algunos electrodos y electrolitos que son utilizados para BES.

El electrolito ha sido el principal obstáculo para lograr BES eficientes, por tanto, la discusión se centra en la optimización de este componente. El electrolito sólido puede ser cerámico, cristal, polímero o un híbrido. Aunque existen gran variedad de electrolitos sólidos, los más utilizados al momento son los compuestos de litio debido a sus altas conductividades a temperatura ambiente ($1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) (Patil et al.

2017; Dirican et al. 2019a; Wu et al. 2019) y alrededor de 8×10^{-7} S/cm para baterías de estado sólido de película delgada (BESPD) (Correia 2013; Ulusoy et al. 2018). A pesar de que actualmente las BES a base de litio son el foco de atención, éstas aun no son perfectas. Algunos inconvenientes que presentan son la degradación de los electrodos en los procesos de carga y descarga, la inestabilidad del electrolito al estar bajo potenciales de reducción altos a causa de los electrodos (Kasemchainan and Bruce 2018), la recombinación de los iones en el electrolito, así como el aumento continuo del precio del litio. Esto son algunos porqués en la investigación de un conductor iónico que pueda sustituir al litio en las BES.

Hasta este punto se ha podido identificar que el principal material a optimizar en las BES y BESPD es el electrolito sólido. Por lo tanto, en las siguientes secciones se profundizará en los mecanismos de conducción de electrolitos sólidos y se argumentará la elección del cerámico BICUVOX como electrolito idóneo.

2.2 Definición de electrolitos sólidos

Los electrolitos sólidos son materiales que permiten, al igual que los electrolitos en fase líquida, la conducción iónica a la vez que bloquean la conducción de electrones. La conductividad iónica en los sólidos cristalinos se debe a los defectos de red del mismo; la conductividad tiende a aumentar en función de la temperatura de acuerdo a la ley de Arrhenius (Tuller 1994). Para entender la movilidad de iones en un electrolito sólido, es necesario catalogar dichos iones como partículas clásicas que se mueven a través de vacancias (defectos Schottky) y sitios intersticiales (defectos Frenkel) con un tiempo de residencia y tiempo de vuelo entre defectos. El tiempo de residencia se refiere al tiempo que dura un ion en un defecto, mientras que el tiempo de vuelo se refiere al tiempo que le toma a un ion moverse entre defectos. A modo de ejemplo, en la Figura 2 se representan las vacancias y sitios intersticiales del cloruro de sodio (NaCl) (Foll 2019).

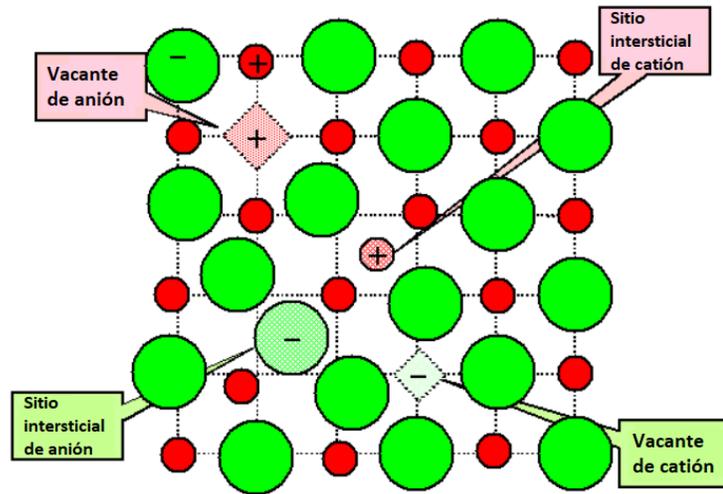


Figura 2. Representación esquemática de los defectos puntuales de red (vacancias y sitios intersticiales) presentes en el NaCl.

Los mecanismos de transporte que involucran vacancias y sitios intersticiales se consideran de baja energía. Por otro lado, los mecanismos de intercambio y de intersticialidad se consideran de mayor energía ya que el primero de ellos consiste en el movimiento de iones por intercambio con iones vecinos, mientras que en el segundo mecanismo los iones en movimiento golpean otro átomo desplazándolo a un sitio intersticial. (Tuller 1994).

En los electrolitos sólidos, los iones móviles pueden transportarse hasta en 3 dimensiones dependiendo de la estructura del material. Dicha movilidad es estimulada aplicando un campo eléctrico externo produciendo la conducción iónica. También al considerar el transporte de iones en el sólido se debe considerar la difusión iónica, la cual ocurre cuando existe un gradiente o un potencial químico en el electrolito. Como resultado de este gradiente se genera un movimiento iónico espontáneo de una región de mayor concentración a una de menor de las especies difundidas. La difusión obedece la ley de Fick, mientras que la conductividad iónica obedece la ley de Ohm (Sunandana 2015).

Como ya se mencionó, la movilidad iónica depende de la concentración de especies móviles (vacancias y sitios intersticiales) que existan en el electrolito sólido. Algunos materiales contienen una baja concentración de especies móviles a temperatura ambiente (como el NaCl estequiométrico) y una práctica comúnmente usada para aumentar su concentración es dopar con aniones aliovalentes. Cuando se dopa, se sustituyen iones del material por iones con carga distinta y para mantener el balance de cargas en el

sólido, se forman tanto vacancias como sitios intersticiales iónicos en su estructura aumentando la concentración de especies móviles.

Cuando se realiza un dopaje de cationes aliovalentes, existen 4 mecanismos iónicos fundamentales para balancear las cargas en una estructura. Al dopar con cationes con estado de oxidación mayor se crean vacancias de catión (1) o sitios intersticiales de anión (2), mientras que al dopar con cationes con estado de oxidación menor se crean sitios intersticiales de catión (3) o vacancias de anión (4) (Bruce 1995). Estos mecanismos también se pueden identificar como defectos puntuales en sales estequiometrias sin ser dopadas (Figura 2). En la Figura 3 se observa una sal dopada en donde se genera una vacancia de catión al ser dopada con un catión de mayor estado de oxidación.

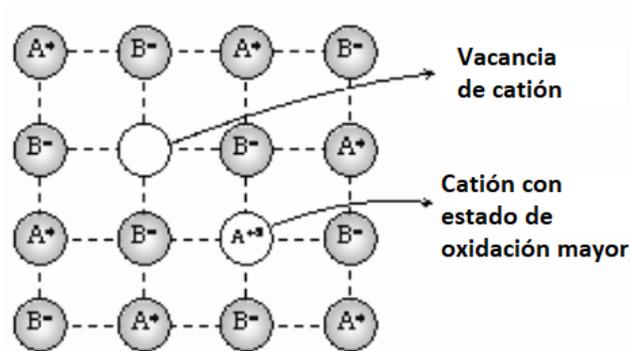


Figura 3. Vacancia de catión generada a partir del dopaje de un catión con mayor estado de oxidación en la red cristalina.

Un concepto importante para entender la conducción iónica es el de energía de activación, E_A , la cual, bajo este contexto, representa la facilidad de que un ion pueda desplazarse a través de los defectos puntuales en un electrolito sólido. La expresión de Arrhenius para la conductividad se presenta en la ecuación 1.

$$\sigma = Ae^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (1)$$

Donde σ es la conductividad iónica, A es un prefactor, R es la constante de los gases y T la temperatura en grados Kelvin. En la práctica, se suele graficar $\ln(\sigma)$ vs T^{-1} y se determina la pendiente; dicha pendiente es la E_A del material estudiado. Un desarrollo exhaustivo de las energías y entalpías (*motion enthalpy*,

barrier energy, relaxation energy, trapping enthalpy, etc.) involucradas en la E_A en diversos casos se puede encontrar en el libro *Solid State Electrochemistry* de Bruce Dunn (Bruce, 1995).

2.3 Cerámicos como electrolitos sólidos

Dentro de los electrolitos sólidos existentes (cerámicos, cristales y polímeros), el interés que existe por los conductores iónicos cerámicos radica en sus buenas propiedades mecánicas y su gran estabilidad química y térmica, comparado con los no-cerámicos. En la Figura 4 se observa una gráfica de distintos materiales conductores cerámicos en función de la temperatura (Elder, Cumming, and Mogensen 2014). Los materiales como circonia estabilizada con itria (YSZ) y ceria estabilizada con gadolinio (CGO) son ampliamente usados en celdas de combustión de oxígeno debido a sus altas conductividades iónicas a temperaturas elevadas. El YSZ presenta su máxima conductividad iónica a una temperatura de 1000°C la cual es de 0.2 S/cm (Kilner, Druce, and Ishihara 2015; Elder, Cumming, and Mogensen 2014; Jaiswal et al. 2019), mientras que el gadolinio dopado con ceria (abreviado como GDC) es ligeramente superior a dichas temperaturas. Sin embargo, a bajas temperaturas sus conductividades ya no son tan notables, limitando su uso en BES.

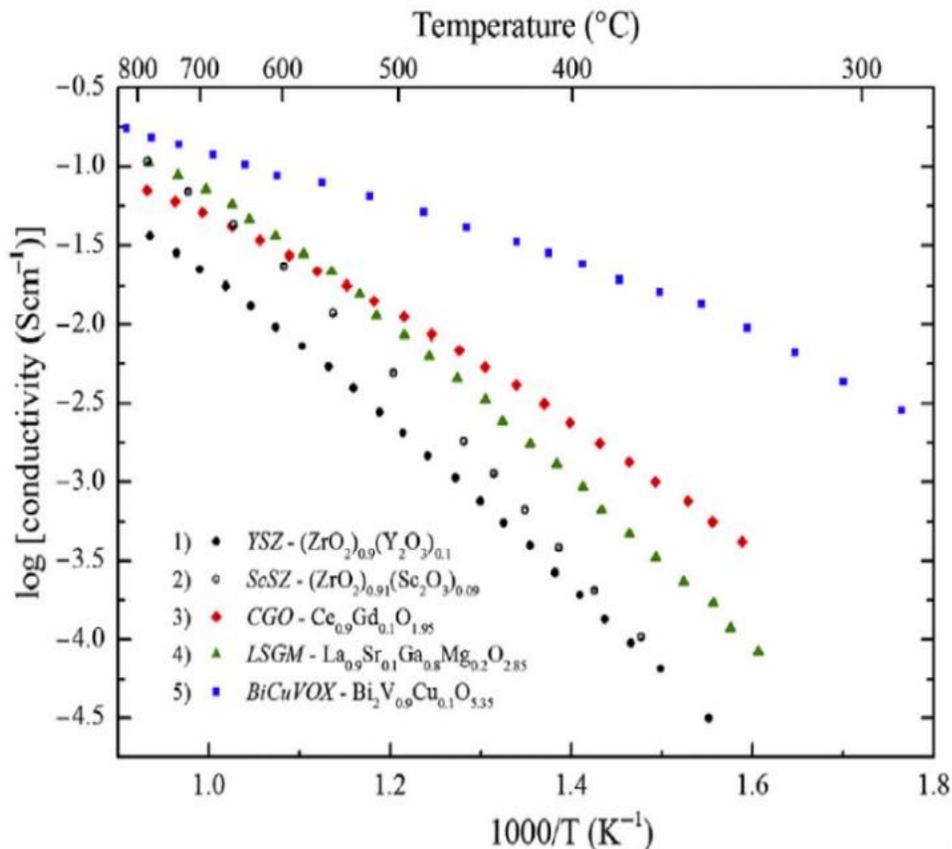


Figura 4. Gráfica de Arrhenius que muestra la conductividad iónica de materiales cerámicos.

En la literatura reciente se pueden encontrar trabajos relacionados a la mejora de la conductividad iónica en YSZ y GDC. Por ejemplo, Gu Young Cho y colaboradores optimizaron la concentración de dopaje con el propósito de aplicación en celdas de combustible en película delgada. Ellos utilizaron la técnica de ALD mejorado por plasma y variaron la concentración de Y_2O_3 desde 4.9% hasta 32.1% en donde se reportó una densidad de potencia máxima de 180 mW/cm^2 con 10.7% de dopaje a 450°C . En dicho trabajo no se reportaron valores de conductividad y la potencia máxima encontrada se asocia a una mayor concentración de defectos en el material, los cuales son vacancias de oxígeno (Cho et al. 2019). En otro trabajo, Perin et al. (2019) crearon películas delgadas de un nanocomposito de YSZ y GDC para aumentar la conductividad iónica a bajas temperaturas. Se reportaron conductividades mayores $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ a 500°C con una energía de activación de 0.55 eV. De manera similar, Jee et al. (2014) sintetizaron un electrolito compuesto por una bicapa de YSZ y GDC con aplicaciones en celdas de combustión de oxígeno. En este último trabajo no se reportan conductividades iónicas, no obstante, se concluye que la película de YSZ funge como una capa protectora para el GDC evitando que se reduzca en el lado del ánodo. Los anteriores son algunos ejemplos entorno a la investigación del uso del YSZ y CGO como electrolitos sólidos, y la conclusión importante es que la conductividad iónica de estos materiales tiende a ser muy baja conforme se aproxima a temperatura ambiente. En la Figura 4 se puede observar que el material que sobresale en gran medida en comparación con el YSZ y el CGO, es el BICUVOX y presenta una conductividad muy superior a los anteriores al ser comparados a bajas temperaturas.

2.4 La potencial aplicación del BICUVOX como electrolito en las baterías de estado sólido

BICUVOX es el nombre con el que se conoce al vanadato de bismuto dopado con cobre. Como ha sido mencionado, excede por mucho la conductividad iónica del YSZ y del CGO al ser usado a bajas temperaturas, por lo cual es un candidato viable a ser usado en BES. Pertenece a la familia de los cerámicos de BIMEVOX, donde ME es un catión metálico (Li^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , Nb^{5+} , etc.) que sustituye al V^{5+} en la estructura del vanadato de bismuto. Este tipo de cerámicos se caracterizan por tener una superestructura de enlaminados de perovskita y óxido de bismuto (Figura 5), los cuales también se conocen como fases Aurivillius. Dichas fases se rigen por la fórmula $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$ donde n se refiere al número de capas de perovskita ($A_{n-1}B_nO_{3n+1}$)²⁻ que se encuentran entre dos hojas de óxido de bismuto (Bi_2O_2)²⁺ y, A y B, se refiere a una variedad de cationes que pueden ser utilizados (A= Na, K, Ca, Sr, Bi, etc.; B = Fe, Cr, Ti, V, Mo, etc.) (Kendall et al. 1996).

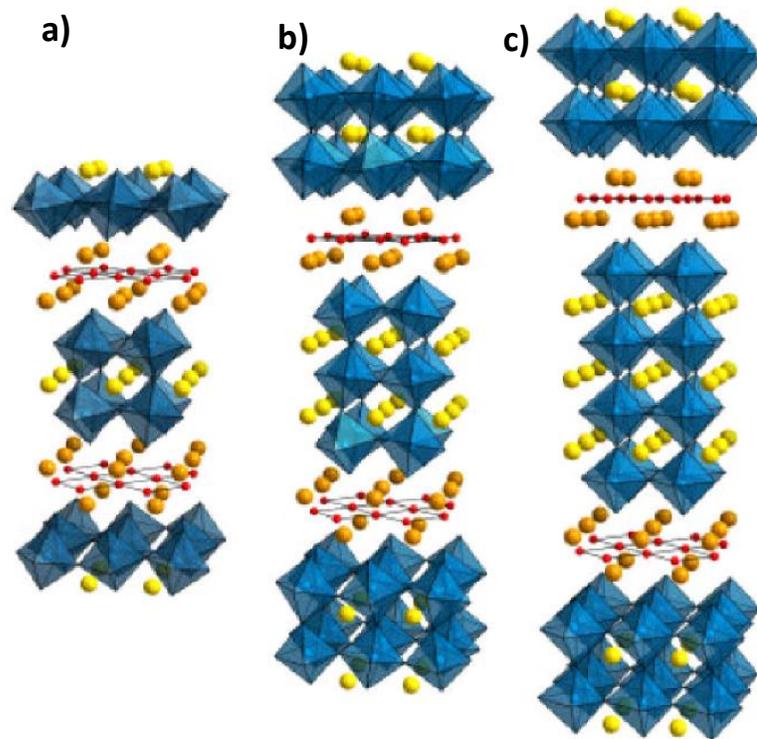


Figura 5. Representación esquemática de las fases Aurivillius. La estructura cristalina hace referencia a un ensamble tipo “sandwich” donde el “pan” está formado por una capa de óxido de bismuto (esferas naranjas y rojas para el Bi y O respectivamente) y el “contenido” está formado por capas perovskita (a) =2, b) =3 y c) =4 capas). Las esferas color amarillo representan cationes A de mayor tamaño que los cationes B (esferas azules), donde estos últimos se encuentran en los sitios octraedrales de oxígeno. (Olivera et al. 2007).

El vanadato de bismuto (BIVOX) entra en la clasificación de fases Aurivillius y que, además de poseer vacancias de oxígeno intrínsecas asociadas a los oxígenos apicales de los espacios octaédricos, su conductividad iónica aumenta en función de la temperatura (570° C) al adquirir una fase tetragonal como consecuencia del desplazamiento dinámico de los iones V^{5+} y el desorden de los sitios de oxígeno apical en la red perovskita (Bruce 1995). Esta conductividad iónica se observa en mayor magnitud a lo largo del plano *ab* en comparación con la dirección *c* en la red cristalina, indicador de que los defectos en la estructura perovskita son los principales responsables de la conductividad iónica (Kendall et al. 1996). La importancia de sustituir átomos de vanadio por cationes metálicos se debe a que se puede estabilizar la fase tetragonal a temperatura ambiente, la cual presenta la máxima conductividad iónica en el material gracias a la cantidad de vacancias extrínsecas que se generan (Singh et al. 2017); aquí nace la familia de materiales BIMEVOX. Dicho lo anterior, es posible dopar el material BIVOX con una variedad de cationes metálicos para generar vacancias de oxígeno, donde el Cu^{2+} proporciona una de las mayores

conductividades iónicas a bajas temperaturas (300° C) en los materiales BIMEVOX al estabilizar la fase tetragonal, según ha sido reportado (Elder, Cumming, and Mogensen 2014). La fórmula general del material BICUVOX es $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5.5-1.5x}$ y como dato importante, al dopar con átomos de cobre, los sitios octaedrales alrededor de dichos átomos se ven distorsionados.

En la Figura 6 se observan las vacancias de oxígeno generadas en los materiales BIMEVOX al estabilizar la fase tetragonal. Estas vacancias pueden ser vacancias ecuatoriales (Figura 6a), vacancias apicales (Figura 6b) y/o una mezcla de las anteriores (Figura 6c). Debido a estas vacancias, es posible la conducción de iones de oxígeno de acuerdo al mecanismo que se observa en la Figura 7 (Singh et al., 2017).

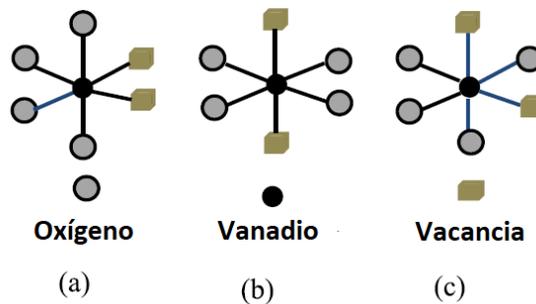


Figura 6. Representación esquemática del vanadio en el BIMEVOX con vacancias ecuatoriales (a), vacancias apicales (b) y vacancias mixtas (c).

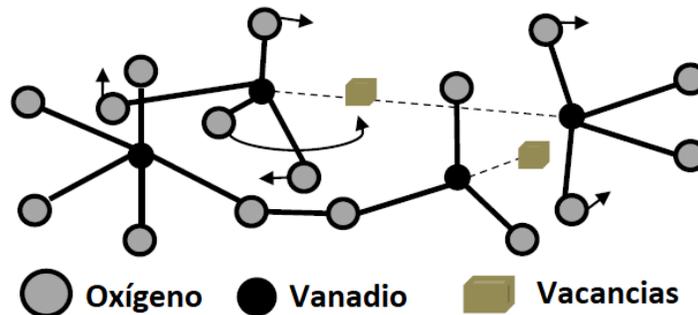


Figura 7. Mecanismo de conducción en BIMEVOX. Las flechas cortas indican el movimiento de oxígeno, las flechas largas indican la transferencia de oxígeno hacia las vacancias mientras las líneas punteadas señalan las vacancias ligadas al vanadio.

Diversos estudios han reportado que el BICUVOX.1 (.1 indica 10% de dopaje de Cu) es uno de los materiales con mejor conducción iónica de oxígeno (Kurek, Dygas, and Breiter 1994; Honorato et al. 2014; State 1990), incluso, 2 órdenes de magnitud mayor que el YSZ. Sin embargo, hay que considerar que dentro de

la familia de cerámicos de BIMEVOX existen materiales que podrían presentar mejor conductividad dependiendo de la técnica de síntesis, el tamaño de cristal, las fronteras de grano, espesores, entre otros factores estructurales que puedan mejorar dicha conductividad (Singh et al. 2017). El BICUVOX resulta ser altamente interesante ya que presenta mayores conductividades iónicas a 300° C en comparación con el YSZ y el GDC; por lo que se convierte en un objeto de estudio valioso para las BESPD y algunas otras aplicaciones.

Diversas técnicas han sido utilizadas para producir BICUVOX. La técnica de Reacción de Estado Sólido (SSR por sus siglas en inglés), la cual es un método de síntesis a altas temperaturas que involucra una mezcla de reactivos sólidos, es la más utilizada para sintetizar BICUVOX en polvo (Singh et al. 2017; H. Liu, Nakamura, and Nakato 2005; Honorato et al. 2014); mientras que el método de coprecipitación química consiste en obtener materiales con dos o más cationes metálicos en un medio acuoso mediante reacción de precipitación, el cual es menos frecuente para obtener BICUVOX (Jibo et al. 2009). La técnica de ALD resulta ser una ruta favorable para la síntesis de películas delgadas de BICUVOX, sin embargo, al tratarse de una técnica en suma minuciosa por involucrar un gran número de parámetros, es de vital importancia establecer los fundamentos teóricos y técnicos para definir una ruta de síntesis viable para el BICUVOX en futuros trabajos.

2.5 Óxidos binarios por ALD

Antes de continuar con la temática principal de este escrito es importante introducir una clasificación importante de óxidos, lo cual resulta significativo para aclarar la problemática a resolver. Un óxido es un compuesto químico formado por átomos de oxígeno y átomos de algún otro elemento. Si el elemento que está siendo oxidado es uno solo le llamamos óxido simple. Ejemplos, óxido de aluminio Al_2O_3 , óxido de silicio, SiO_2 , óxido de circonio ZrO_2 , óxido de itrio Y_2O_3 , etc. Existen también los óxidos mixtos o complejos, donde el oxígeno oxida más de un elemento. Se tienen como ejemplos el titanato de bario, BaTiO_3 , manganato de lantano $\text{La}_2(\text{MnO}_4)_3$, óxido de itrio bario cobre, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, vanadato de bismuto, BiVO_4 , etc. Es importante aclarar que ambos tipos de óxidos tienen aplicaciones en forma de película delgada, por ejemplo, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es un óxido superconductor. De las técnicas existentes para sintetizar películas delgadas de óxidos simples, la técnica de ALD es de las más utilizadas en la industria de la electrónica debido al control nanométrico en el espesor de película además de su gran conformabilidad. La técnica de ALD es comúnmente utilizada para sintetizar películas delgadas de materiales relativamente simples, es

decir, constituidas por pocos elementos químicos, pero poco se ha hecho para producir materiales complejos. En parte esto se debe a la naturaleza misma del proceso ALD. Para un óxido binario el ciclo de un proceso en ALD está constituido por 4 pasos. El primero consiste en exponer la superficie de un sustrato al precursor deseado en un sistema aislado. Después de la quimisorción entre el metal del precursor y el sustrato, en el segundo paso se procede a una purga para eliminar los residuos del sistema. Durante el tercer paso se inserta un reactante en el sistema el cual propicia la formación de una monocapa de óxido en el sustrato, para finalizar con el cuarto paso, el cual es una purga que ayuda a eliminar los residuos generados en el paso anterior. La Figura 8 representa esquemáticamente el proceso de ALD (Knoops et al. 2014).

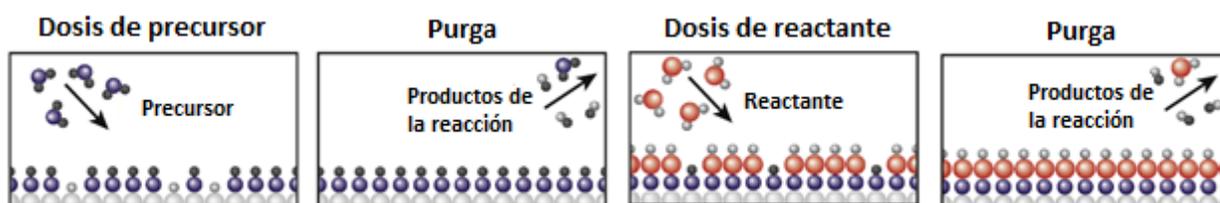


Figura 8. Esquema del proceso del crecimiento de películas delgadas mediante ALD el cual consiste de cuatro etapas básicas.

Las metodologías para el crecimiento de películas de óxidos metálicos como VO_x u Al_2O_3 han sido ampliamente estudiadas y, usualmente, las recetas para estos últimos involucran 2 reactivos: el precursor del metal involucrado y el reactante. La síntesis de VO_x por ALD puede resumirse por los pasos de la Figura 8, por lo que únicamente se tendría que emplear el precursor y reactante apropiados. Si bien ALD ha probado ser muy efectiva para producir películas de metales y óxidos simples, en el caso de óxidos complejos los ciclos ALD deben ser alterados y hay pocos estudios en cuanto a su aplicación y limitaciones. La síntesis de óxidos complejos por ALD, por ejemplo, BICUVOX, significaría que se necesitan precursores para Bismuto, Vanadio y Cobre, cada uno de ellos con distintas propiedades fisicoquímicas, lo cual requiere determinar los tiempos adecuados de inserción y purga, además de temperatura y presión, lo cual complica en gran medida el proceso de síntesis.

Tratando de explicar la dificultad en la síntesis de óxidos complejos por ALD, se detallará el proceso de crecimiento de películas por esta técnica. De los 4 pasos ya mencionados, el paso que involucra al precursor es uno de los más importantes. La exposición del precursor sobre el sustrato se puede dar de

diferentes maneras y eso depende en gran medida del tipo de reactor que se esté utilizando. Los sistemas de ALD más utilizados en la actualidad son los que involucran un gas de arrastre de N_2 para el precursor a través de tuberías metálicas hasta llegar al reactor (George 2010). Dependiendo del diseño del sistema, el reactor puede mantener el precursor por un tiempo determinado o dejarlo pasar siguiendo el flujo de N_2 . La Figura 9 representa ambos sistemas simplificados.

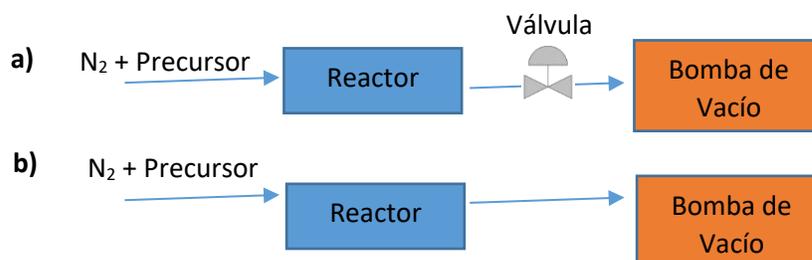
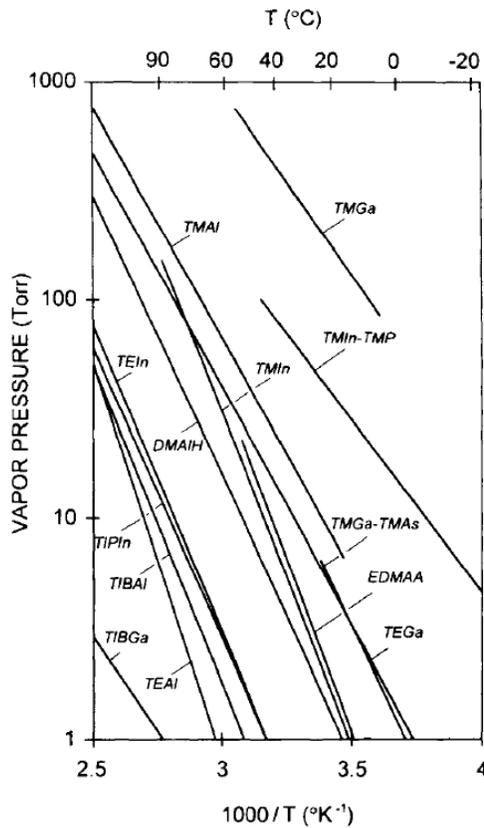


Figura 9. Sistemas ALD con válvula entre reactor y bomba de vacío a), y sin válvula entre ellas b).

En la Figura 9a existe una válvula entre el reactor y la bomba de vacío, la cual permite aumentar el tiempo de residencia del precursor dentro del reactor. A mayor tiempo de residencia, mayor la probabilidad de que exista un choque entre las moléculas de precursor y la superficie del sustrato, mejorando el rendimiento del precursor y minimizando el gasto del mismo. Sin embargo, en este tipo de sistema el tiempo de síntesis es mayor en comparación con el sistema de la Figura 9b en donde existe un flujo constante de gas (George 2010). Ambos sistemas permiten la síntesis por ALD y su elección depende meramente de minimizar el gasto de precursor (Figura 9a) o disminuir el tiempo de síntesis (Figura 9b). El tipo de sistema ALD que se utilizará en este trabajo de tesis no permite tener control independiente en el tiempo de residencia, es decir, el representado en la Figura 9b. Cabe mencionar que los precursores se pueden encontrar tanto en fase gaseosa como en fase líquida y el gas producido a partir de su presión de vapor es el que termina por llegar al reactor. Claro está que cada precursor tendrá su presión de vapor en función de la temperatura; un ejemplo de esto se muestra en la Figura 10 donde se observa un aumento en la presión al aumentar la temperatura (Gerald B. Stringfellow 1999).



- TIBGa:** Triisopropylgallium
- TEAl:** Triethylaluminum
- TIBAl:** Triisobutylaluminum
- TIPIn:** Triisopropylindium
- TEIn:** Triethylindium
- DMAlH:** Dimethylaluminumhydride
- TMIn:** Trimethylindium
- TEGa:** Triethylgallium
- TMGa:** Trimethylgallium
- TMAs:** Trimethylarsenic
- TMAI:** Trimethylaluminum
- TMIn:** Trimethylindium
- TMP:** Trimethylphosphorus
- TMGa:** Trimethylgallium

Figura 10. Presión de vapor de precursores órgano-metálicos en función de la temperatura. A la derecha, se encuentran los nombres de cada una de las abreviaciones en la gráfica.

Algunos precursores a temperatura ambiente tienen una presión de vapor lo suficientemente alta como para llegar al reactor sin gas de arrastre, tal es el caso del precursor TMAI o TMA (Trimetaluminio). Hay que considerar que durante la síntesis por el proceso de ALD, el reactor se encuentra a una presión de aproximadamente 7.5 Torr y que la presión de vapor del precursor TMAI es de aprox. 10 Torr a temperatura ambiente; debido a esto se propicia el transporte del gas de TMAI al reactor a causa de la diferencia de presión que existe. Sin embargo, existen precursores que necesitan ser calentados para aumentar su presión de vapor, pero esto debe ser sin sobrepasar su temperatura de descomposición; por lo que se establece un intervalo de temperaturas en el cual el precursor puede ser calentado (Prasadam, Bahlawane, Mattelaer, Rampelberg, Detavernier, Fang, et al. 2019; Gerald B. Stringfellow 1999). En caso de que algún precursor sea calentado por debajo de su temperatura de descomposición, y aun así la presión de vapor no sea lo suficientemente alta como para viajar al interior del reactor es necesario implementar el gas de arrastre para el transporte de este a la zona de reacción.

La química del precursor juega un papel importante en el proceso de ALD. El precursor debe de ser volátil y ser térmicamente estable al mismo tiempo (Leskelä and Ritala 2002), pero hay que considerar que pueden ser altamente reactivos en atmósferas ricas en oxígeno, por lo que deben ser almacenados en contenedores de acero inoxidable sellados con atmósfera inerte. Los precursores organometálicos están sintetizados de tal manera que el enlace entre el metal y el grupo orgánico pueda ser fácilmente dissociado. Para que este enlace se pueda romper, es necesario aplicar la energía necesaria (Putkonen and Niinistö 2005). Durante la síntesis por ALD, el organometálico interacciona con los grupos funcionales de un material en específico. Un sustrato típicamente usado es el silicio, en donde se pueden encontrar grupos funcionales $-OH$ y superficies ricas en $-H$ y $-O$ (Waltenburg and Yates 1995); por lo que, si algún grupo funcional o átomo superficial tiene la energía suficiente para enlazarse a una molécula organometálica en específico, se considera un sitio activo superficial.

Una superficie puede contener suficientes sitios activos para ser saturada por un precursor y en otros casos es necesario aportar energía al precursor para que exista una quimisorción. Aplicar temperatura al reactor, y por consecuencia al sustrato, es una manera práctica de aportar energía al precursor y favorecer la quimisorción en dicho sustrato. En la Tabla 1 se muestra una serie de síntesis de Oxido de Aluminio (Al_2O_3) por la técnica de ALD utilizando el precursor trimetilaluminio (TMA) sobre diversos sustratos a distintas temperaturas (Mallick et al. 2019).

Tabla 1. Resumen de síntesis de Al_2O_3 por la técnica de ALD. GPC= Growth Per Cycle.

Material	Sustrato	Precursor/reactante	Temperatura (°C)	Tasa de crecimiento (Å/ciclo)
Al_2O_3	Gel de óxido de silicio	TMA/ H_2O	150	1.29
Membrana de Al_2O_3	Fosforo negro	TMA/ O_2 -Plasma	150-350	
Al_2O_3	Disco de aluminio	TMA/ H_2O	200	1.06
Al_2O_3	SnS_2	TMA/ H_2O	120	0.05
Al_2O_3	TiO_2	TMA/ H_2O	200	1.1
Al_2O_3	Grafeno	TMA/ H_2O	100	
Al_2O_3	Carburo de silicio poroso	TMA/ H_2O	160	
Al_2O_3	Policarbonato	TMA/ H_2O	80	2.3-2.7

Como puede verse en la Tabla 1, la temperatura aplicada al reactor facilita la quimisorción en la superficie del sustrato a trabajar. Es importante mencionar que la temperatura de reactor no debe superar la temperatura de descomposición del precursor a depositar, de lo contrario, dicho precursor sufrirá una

descomposición antes de llegar a la superficie del sustrato y ocurrirá un proceso semejante a la evaporación térmica.

Después del proceso de quimisorción (el cual se refiere al paso 1 del ciclo de ALD), se procede a hacer una purga en el reactor necesaria para remover la mayor cantidad de precursor no quimisorbido y cualquier molécula subproducto producida a partir de la reacción química. Esta purga es indispensable debido a que en el siguiente paso se introduce un reactante a la cámara y se desea que dicho reactante interactúe únicamente con la nueva superficie del sustrato (ver Figura 8). Si el tiempo de purga no es lo suficientemente largo, el reactante puede interactuar con el precursor que quedó libre en el reactor y ocurrirá el proceso de CVD (Chemical Vapor Deposition). La técnica de CVD es muy similar a la técnica de ALD, sin embargo, en la primera, el precursor y el reactante se encuentran al mismo tiempo en el reactor; esto conlleva a una reacción química en la superficie del sustrato y en todo el sistema (Carlsson and Martin 2010).

En cuanto al reactante, se pueden utilizar diversas moléculas dependiendo del precursor. En el caso que se requiera sintetizar películas delgadas de óxidos metálicos, se requiere de una fuente de oxígeno, comúnmente agua, ozono o plasma de oxígeno. Después de introducir el reactante a la cámara es necesario mantener tiempos de purga lo suficientemente largos para que no ocurra un CVD. En la Figura 11 se muestra la conocida “ventana ALD”, la cual muestra la temperatura idónea para que se propicie el crecimiento de una película delgada (George 2010).

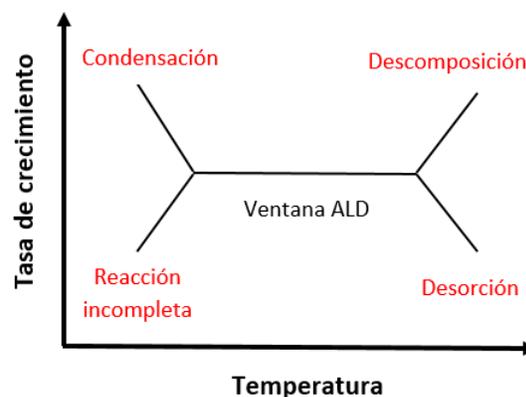


Figura 11. Comportamiento del crecimiento de una película en función de la temperatura. Ventana ALD.

En la Figura 11 se muestran cuatro fenómenos no deseados como consecuencia de no elegir una temperatura de depósito apropiada. A bajas temperaturas de reactor existe la posibilidad que el precursor se condense y se forme una capa gruesa en el sustrato. Por otra parte, a bajas temperaturas también, es posible que el precursor permanezca en fase gaseosa, pero sin obtener la energía suficiente para adsorberse químicamente en el sustrato. Una reacción incompleta también se puede dar si el reactante no se enlaza químicamente al precursor que se encuentra en la superficie del sustrato, interrumpiendo el ciclo ALD. Para el caso de un reactor con exceso de temperatura, puede ocurrir una descomposición espontánea del precursor o una desorción del precursor adsorbido. El intervalo de temperaturas de trabajo de la técnica de ALD dependerá en gran medida de la superficie del sustrato y la química del precursor.

Se han desarrollado estudios referentes a la cinética de reacción en ALD utilizando diversos modelos y experimentos en conjunto; por ejemplo, Muneshwar y Cadien reportan un modelo analítico en donde consideran la fisorción, quimisorción y desorción de las moléculas en curso (precursor organometálico y correactante) al interactuar con diversas superficies generadas durante el proceso de ALD (Muneshwar and Cadien 2018). Por mencionar algunos de los casos considerados y superficies generadas, existe la posibilidad de que al no realizar tiempos de purga lo suficientemente largos ocurra una fisorción (A_2^{phy}) entre una molécula precursora (A^{gas}) y una molécula de dicho precursor quimisorbida a la superficie (A^{che}) (Figura 12).

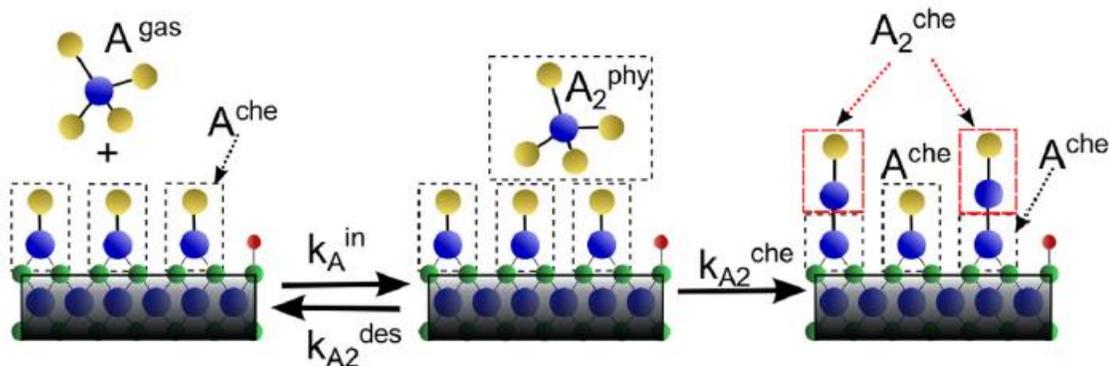


Figura 12. Posibles superficies creadas a partir de la interacción entre una molécula precursora A^{gas} y una superficie con moléculas precursoras quimisorbidas A^{che} .

Dependiendo de los coeficientes cinéticos k , es posible que resulte una desorción de la molécula fisorbida A_2^{phy} o que se produzca una nueva superficie con terminales A_2^{che} , la cual es una superficie indeseable en

el proceso ALD que altera el crecimiento ideal de la película, tendiendo consecuencias en el cambio de la estructura de la red cristalina y en la tasa de crecimiento. En dicho trabajo, al variar los parámetros de temperatura, tiempos de dosis y de purga en el modelo, lograron obtener coeficientes de pegado y tasas de crecimiento con respecto a la temperatura comparables a resultados experimentales previos con ZrN, SiN y ZnO por ALD asistido por plasma. De la misma manera, Gakis et al. (2019) desarrollaron su propio modelo por Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) para el crecimiento de alúmina por ALD utilizando agua y el conocido organometálico TMA, en donde dicho modelo se ajusta apropiadamente a los datos experimentales.

2.6 Fundamentos para sintetizar BICUVOX por ALD

La discusión previa referente a ALD se ha simplificado para depositar un metal u óxido metálico, lo cual es indispensable para sintetizar el VOx propuesto en esta tesis. No obstante, el trabajo se complica en gran manera cuando se consideran los óxidos complejos ya que todas las variables mencionadas deben ser física y químicamente ideales para 2 o más precursores involucrados en el ciclo de ALD.

El principal problema de sintetizar óxidos complejos por ALD radica en la incógnita de que los grupos funcionales que se crean durante la síntesis puedan servir como sitios activos para todos los precursores involucrados. Es decir, cuando se sintetiza un óxido metálico por ALD, significa que los grupos funcionales o átomos superficiales sirvieron como sitios activos que favorecieron el crecimiento de dicho material; sin embargo, cuando se planea sintetizar un óxido complejo incorporando un precursor adicional a un proceso de ALD ya establecido, se debe de cerciorar de que los grupos funcionales o átomos superficiales en dicho proceso también puedan servir como sitios activos para el precursor adicional y favorecer el crecimiento del óxido complejo en cuestión. Se ha mencionado previamente que aplicar temperatura al sustrato, y por ende la superficie del mismo, permite la quimisorción de los precursores en turno; aunque, al considerar una síntesis de óxidos complejos por ALD, la elección de la temperatura se acota de acuerdo a la estabilidad química de los precursores involucrados con el fin de encontrar una “ventana” ALD y evitar alguno de los fenómenos de la Figura 11. En conclusión, para sintetizar BICUVOX por ALD se deben de seleccionar 3 precursores diferentes que aporten V, Bi y Cu, que estos sean estables a una temperatura en común y que los sitios activos que se forman durante el proceso permitan el crecimiento de películas delgadas de BICUVOX.

Tomando en cuenta que las “ventanas” ALD de los distintos precursores deben coincidir para el crecimiento de un óxido complejo para que se propicie el crecimiento capa a capa de la película, se procedió a la búsqueda bibliográfica para encontrar los mejores parámetros para la síntesis de BICUVOX por ALD. Es importante recordar aquí que no existe suficiente literatura de ALD para producir óxidos complejos. Primero, se contempló el trabajo realizado por Stefik et al. (2016). En dicho trabajo se presenta una metodología para depositar BIVOX por ALD alternado películas de Oxido de vanadio y Oxido de bismuto a una temperatura de reactor de 130° C utilizando los precursores óxido tri-iso-propoxido de vanadio (VTOP) y trifenil bismuto (BiPh_3) como fuentes de vanadio y bismuto respectivamente. Debido a la estabilidad del precursor BiPh_3 , Stefik et al. (2016) realizaron ciclos alternados de los precursores VTOP y BiPh_3 debido a las propiedades catalíticas del VTOP para disociar el enlace Bi-Ph del precursor BiPh_3 . Para dopar el BIVOX con Cu, se consideró el trabajo realizado por Alnes et al. (2012) en donde se depositan películas de óxido de cobre por ALD utilizando Acetilacetato de Cobre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) como fuente de cobre. Las películas de óxido de cobre se sintetizaron en un intervalo de temperatura de reactor de 150 a 230° C. Cabe destacar que la diferencia de temperaturas de depósito entre BIVOX y óxido de cobre (a 150° C) es de 20° C. Esto es un punto favorable ya que se puede escoger una temperatura de depósito de 140° C para el BIVOX y el óxido de cobre, lo cual modificaría únicamente en 10° C sus temperaturas de depósito originales minimizando el riesgo de que ocurra uno de los fenómenos de la Figura 11. Tomando en cuenta lo anterior, resulta factible combinar las metodologías de las 2 referencias previas para sintetizar BICUVOX por ALD a una temperatura de 140° C. Aun así, se debe considerar que existe la posibilidad de que a 140° C no existan sitios activos por parte del BIVOX para el precursor $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Por lo tanto, con base en la literatura y en las observaciones mencionadas en los párrafos anteriores, para este trabajo resulta conveniente sintetizar VOx a partir del precursor VTOP ya que facilitará la obtención del electrolito BICUVOX por ALD en futuros trabajos. Hacer un estudio de las películas de VOx por ALD es de vital importancia para saber qué tipo de estructura atómica y superficie servirá como sitio de anclaje para los futuros precursores de Bi y Cu. Para determinar la composición química elemental, la estructura cristalina, así como las propiedades morfológicas y espesores de película de VOx sintetizado se utilizaron las técnicas de Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), Difracción por rayos X (XRD), Elipsometría y Microscopía de fuerza atómica (AFM). Es importante mencionar que en la sección DISCUSIONES se desarrolla un análisis enfocado en identificar como afectan las variables de síntesis, los tratamientos térmicos y la Erosión Iónica (durante la caracterización por XPS) a la composición química, estructural y morfológica; además, se desarrollan una serie de recomendaciones con un fuerte fundamento teórico con la intención de facilitar la síntesis de BICUVOX por ALD.

Capítulo 3. Metodología y materiales

A continuación, se presenta una descripción generalizada de la metodología a seguir en el proyecto de tesis. Si bien ALD es una técnica de depósito general, su aplicación depende en gran medida del reactor utilizado. Es por ello que los resultados encontrados aquí deberán ser extrapolados si estos se requieren replicar en otros equipos. En el presente trabajo se utilizará el equipo BENEQ TFS 200 que se muestra en la Figura 13 para sintetizar las películas de VOx. El equipo BENEQ TFS 200 es un equipo semi-industrial que puede alcanzar tiempos de ciclo ALD menores a los 2 segundos, además, es ampliamente utilizado para hacer recubrimientos de alta calidad sobre superficies planas, obleas, objetos a granel porosos y estructuras 3D complejas.



Figura 13. Equipo BENEQ TFS 200 para el depósito de películas delgadas por ALD.

3.1 Principio de funcionamiento del equipo BENEQ TFS 200

En la Figura 14 se representa de forma simplificada un esquema del diseño del equipo BENEQ TFS 200. En el reactor es donde se lleva a cabo la síntesis y esta se encuentra próxima a una bomba mecánica que puede mantener dicho reactor una presión mínima de 7.5 mTorr. Para evitar cualquier tipo de contaminación en las tuberías de gas proveniente del ambiente, todo el sistema se mantiene en una atmósfera de nitrógeno producido en un generador de nitrógeno con su respectivo purificador. El equipo cuenta con cuatro fuentes calientes (FC) que sirven para calentar sus respectivos contenedores metálicos. Como ya se mencionó en la sección 2.5 algunos precursores necesitan ser calentados para aumentar su presión de vapor y que este mismo pueda ser transportado al reactor con la inercia del flujo de nitrógeno. También se pueden observar diversas válvulas neumáticas enumeradas del uno al trece, las cuales sirven

para restringir el flujo del nitrógeno, gas precursor y vapor de agua. Por último, la unidad de suministro de gas permite el paso individual de los gases involucrados en el proceso hacia el reactor.

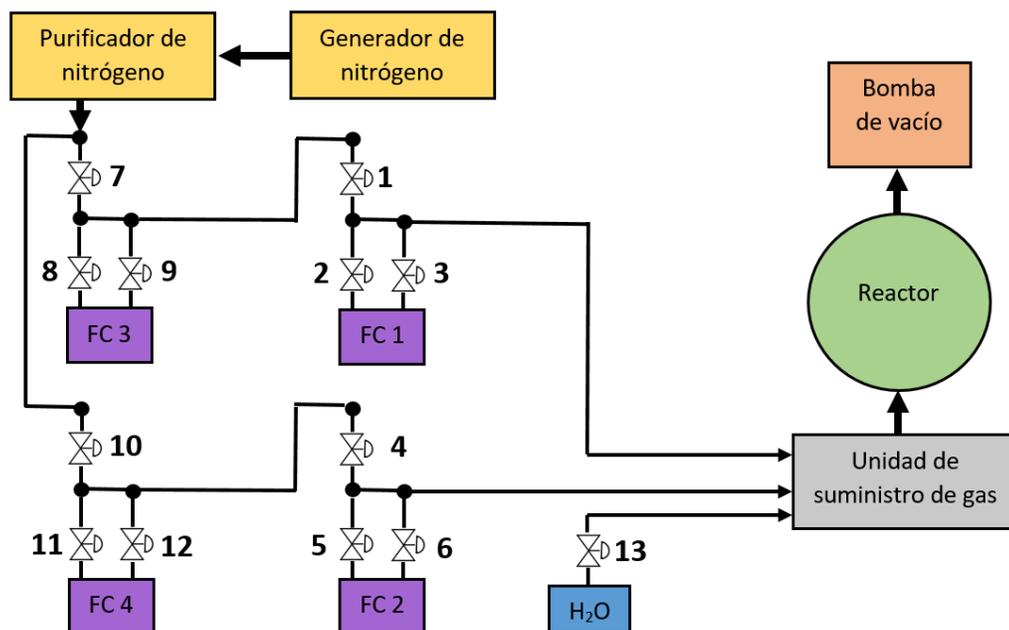


Figura 14. Representación esquemática del equipo BENEQ TFS 200.

A falta de un contenedor térmico especial disponible, indispensable para el precursor VTOP, se diseñó en SolidWorks y fabricó un contenedor en los talleres de maquinado fino de CNYN y CICESE. La elección de fabricar un contenedor y no comprarlo con un proveedor fue para reducir costos y generar el conocimiento para la fabricación de contenedores en casa. Para este proceso se adquirieron piezas ya fabricadas y se les aplicaron ciertas modificaciones, mientras que otras piezas fueron maquinadas a partir de placas de aluminio. El proceso y resultado de la fabricación, así como los diseños y especificaciones de las piezas se encuentran en el Anexo A.

3.2 Manipulación y almacenaje del precursor VTOP

Como se mencionó anteriormente, los organometálicos son notablemente sensitivos a ambientes oxidantes como la humedad en el aire, es por ello que requieren de manejos especiales. El precursor VTOP que se muestra en la Tabla 2 se almacenó dentro del contenedor térmico fabricado con ayuda de una caja de guantes marca VAC (Figura 15) con atmósfera inerte a <1PPM de O₂ para evitar cualquier tipo de contaminación. La caja de guantes es de gran utilidad ya que facilita el almacenamiento de precursores que pueden ser altamente inestables en ambientes ricos en oxígeno evitando la descomposición del mismo y, en algunos casos, la combustión espontánea. En este caso, el precursor VTOP únicamente es sensible a la humedad, por lo que emplear la caja de guantes permite un almacenamiento seguro.

Tabla 2. Condiciones de trabajo para el depósito de películas delgadas por ALD.

Material	Precursor	Temperatura de precursor (Celsius)	Temperatura de reactor (Celsius)
Vanadato de Bismuto	Óxido de tri-iso-propoxido de Vanadio (V) (VTOP)	45	140

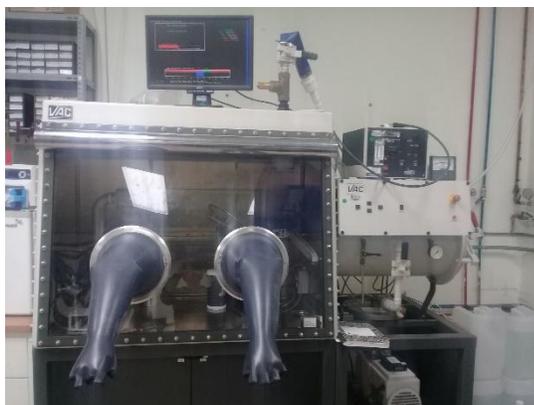


Figura 15. Cámara de atmosfera inerte marca VAC.

El contenedor con el precursor VTOP se colocó en la FC 2, por lo que las válvulas neumáticas que estuvieron en funcionamiento fueron el número cuatro, cinco, seis, diez y trece. Cabe mencionar que dichas válvulas se encuentran normalmente cerradas.

3.3 Proceso ALD en el equipo BENEQ TFS 200

En el equipo BENEQ TFS 200, existen una serie de pasos adicionales a los cuatro pasos principales del proceso ALD, lo cual asegura un correcto funcionamiento del equipo. Retomando algunas de las ideas principales de la sección 2.5, es necesario incorporar nitrógeno al contenedor metálico para que sirva como gas de arrastre y que la presión de vapor del precursor VTOP pueda llegar al reactor. Para que esto ocurra, las válvulas cuatro, cinco y diez se abren simultáneamente por un tiempo determinado y permiten la entrada de nitrógeno al contenedor. A esta acción se le conoce como “Aumentador de presión”, aunque se prefiere utilizar la palabra “*booster*” en inglés. Para este trabajo, el tiempo para el *booster* fue de 1.5s mientras que el flujo de nitrógeno fue de 500 sccm.

Después del *booster* se abre la válvula seis por un tiempo específico, el cual marca el tiempo de dosis (TD) de precursor VTOP (primer paso ALD). Para eliminar la mayor cantidad de precursor VTOP en las líneas de gas, las válvulas cuatro y diez se abren por 1s y permiten el paso de nitrógeno que sirve como gas de arrastre para el VTOP excedente seguido de un tiempo de purga (segundo paso ALD) de 2s. Estos dos pasos son muy importantes ya que no solo contribuye a remover el VTOP excedente en el reactor, también lo hace en las líneas de gas. Después, la válvula trece se abre por un tiempo determinado para que el correctante, en este caso agua, pueda llegar al reactor (tercer paso ALD). Por último, se realiza una segunda purga de 2s (cuarto paso ALD) y el ciclo ALD con todos los pasos intermedios vuelven a empezar n veces. Un algoritmo detallado de la síntesis por ALD de óxido de vanadio basado en el lenguaje del equipo BENEQ TFS200 se encuentra en la sección de Anexo D. Es importante mencionar que, durante todo el proceso de síntesis, no hay una válvula que module el gradiente de gas entre el reactor y la bomba de vacío, por lo que el equipo BENEQ TFS 200 se considera un sistema ALD de flujo continuo.

De acuerdo a las especificaciones previas, la adaptación de la metodología empleada por Stefik et al. (2016) al equipo BENEQ TFS 200 se simplificó en gran manera. Los parámetros de los pasos intermedios explicados previamente se mantuvieron para la síntesis de VOx. Se establecieron tiempos de purga de 2s con la intención de que el precursor excedente en el reactor fuera removido en su mayoría. El tiempo de dosis de agua se estableció a 200 ms mientras que el tiempo de dosis de precursor fue variando de acuerdo de acuerdo al experimento en turno. Como se puede ver en la Tabla 2, el precursor VTOP se calentó a una temperatura de 45° C y la temperatura de reactor fue de 140° C. En algunos experimentos, la temperatura de reactor se aumentó para observar el efecto que tenía en la tasa de crecimiento de VOx. Las Tablas 3 y 5 muestran los parámetros de los experimentos realizados siguiendo los pasos del ciclo ALD.

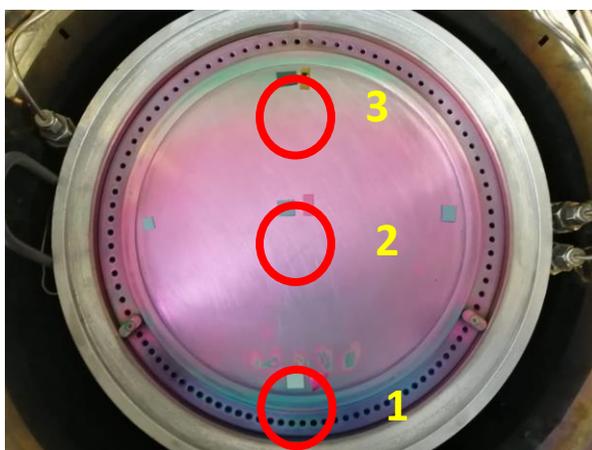
3.4 Síntesis de óxido de vanadio por ALD

En la Tabla 3 se observan la matriz de experimentos que se llevaron a cabo para determinar una curva de saturación para el óxido de vanadio sobre sustratos de silicio al variar el tiempo de dosis (TD) del precursor VTOP. En todos los lotes para la síntesis de óxido de vanadio se implementaron 2000 ciclos y el precursor VTOP estuvo a una temperatura de 45°C.

Tabla 3. Matriz de experimentos por ALD para sintetizar óxido de vanadio. Las muestras en los lotes M1-M4 fueron utilizadas para determinar una curva de saturación.

Lote	Tiempo de Purga 1 (s)	TD de correctante (ms)	Tiempo de purga 2 (s)	TD de precursor (VTOP) (ms)	Temperatura reactor (C)
M1	2	200	2	50	140°
M2	2	200	2	100	140°
M3	2	200	2	300	140°
M4	2	200	2	500	140°
M5	2	200	2	500	140°

Por lote se refiere al experimento que se lleva a cabo en todo el reactor (Figura 16). En la Figura 16 se muestran en círculos rojos enumeradas las zonas del reactor en donde se colocaron los sustratos de silicio para la síntesis de óxido de vanadio. La dirección del flujo de gases indica el camino que llevan los precursores y reactantes en turno, los cuales entran cercanos a la zona 1 y salen cercanos a la zona 3 con ayuda de una bomba mecánica.



↑
Dirección de flujo
de gases

Figura 16. Cámara del reactor donde se lleva a cabo la síntesis por ALD. Los números indican las zonas donde se colocan los sustratos y la flecha azul a la izquierda señala la dirección del flujo de gases.

Del lote M5 se tomaron tres muestras de la zona 2, y dos de dichas muestras se renombraron de acuerdo al tratamiento térmico que se sometieron (Tabla 4). La muestra restante se renombró como VOX y representa al óxido de vanadio sintetizado sin ningún tratamiento térmico.

Tabla 4. Parámetros de tratamientos térmicos para óxidos de vanadio (TTA y TTN).

Muestra	Temperatura	Atmosfera	Tiempo
TTA	450 °C	Aire	1 hora
TTN	450 °C	Nitrógeno	1 hora

Para conocer el efecto de la temperatura sobre la tasa de crecimiento en el óxido de vanadio, se realizaron los experimentos que se muestran en la Tabla 5, variando la temperatura de 160 a 200° C con intervalos de 20° C.

Tabla 5. Matriz de experimentos por ALD para conocer el efecto de la temperatura en el espesor del óxido de vanadio.

Lote	Tiempo de Purga 1 (s)	TD de reactante (ms)	Tiempo de purga 2 (s)	TD de precursor (VTOP) (ms)	Temperatura reactor (C)
M6	2	200	2	500	160
M7	2	200	2	500	180
M8	2	200	2	500	200

3.5 Caracterizaciones

Las caracterizaciones derivadas de las mediciones por elipsometría (Espesores, constantes ópticas y Band Gap), se realizaron en un intervalo de 190 y 1600 nm de longitud de onda en el equipo M-2000 Woollam, de la compañía J.A. Woollam. Los modelos realizados, los cuales se ajustaron a los resultados experimentales de Ψ y Δ , están basados en el modelo de Tauc-Lorentz. El ajuste del modelo se realizó utilizando el software CompleteEASE. Dicho software es complementario al equipo M-2000 Woollam y durante las mediciones por elipsometría, es indispensable para la adquisición de datos y para el tratamiento de los mismos. Con base a los modelos creados, se determinó el espesor de todas las muestras de los lotes que se encontraban en la zona 1 del reactor; además, se obtuvieron las constantes ópticas n y k para las muestras VOX, TTA y TTN en función de la longitud de onda. La constante óptica n (índice de refracción) es un valor adimensional que está determinada por el cociente de la velocidad de la luz en el

vacío y la velocidad de la luz en el medio, en este caso, el óxido de vanadio; mientras que la constante óptica k (coeficiente de extinción) indica la cantidad de atenuación cuando la luz se propaga a través de un material. También se determinaron los BG directo e indirecto de las muestras anteriores siguiendo el método de Tauc (ver sección 3.6)

La composición química de las películas sintetizadas fue determinada por la técnica de XPS en el equipo SPECS a una presión inferior a 19×10^{-9} Torr. El sistema está equipado con un analizador de electrones hemisférico modelo PHOIBOS 150 WAL y una fuente de rayos X no monocromático modelo XRC 1000. El equipo SPECS permite analizar los fotoelectrones emitidos en la superficie de la película obteniendo un espectro característico con información de la composición atómica y el estado de oxidación. Se determinó la composición química de las muestras VOX, TTA y TTN antes y después de realizar una erosión iónica (EI) con Argón. De los espectros generales se obtuvieron ventanas de alta resolución para los átomos V, O y C, de los cuales se realizaron sus respectivas deconvoluciones. Además, se determinó el porcentaje atómico superficial de los elementos involucrados, su energía de enlace y el enlace químico al que se asocia cada una de las gaussianas en las deconvoluciones. Por otro lado, a partir de la energía de enlace, fue posible obtener un estado de oxidación promedio cuantitativo para el vanadio. Los métodos y ecuaciones para determinar el BG directo e indirecto, así como el estado de oxidación promedio cuantitativo se encuentran en la sección 3.6.

La composición estructural se determinó por la técnica de XRD empleando el equipo Panalytical X'pert Pro MRD de la compañía Malvern Panalytical, la cual consiste en la interacción de radiación electromagnética con sólidos cristalinos para producir difracciones características del material. Dichas difracciones proporcionan información de los diferentes planos cristalográficos existentes. Se obtuvieron difractogramas para las muestras VOX, TTA y TTN y se indexaron sus picos característicos.

En cuanto a la morfología superficial, se caracterizaron las muestras VOX, TTA y TTN por AFM en modo contacto empleando el equipo Park System XE-70. Se obtuvieron imágenes de un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ con una resolución de 256 píxeles x 256 píxeles. También se determinó la rugosidad y la distribución de las alturas en las superficies analizadas.

3.6 Métodos para el procesamiento de datos

3.6.1. Determinación de Brecha Óptica por Elipsometría

Las energías BG se determinaron empleando el método de Tauc (ecuación 2) (Tauc, Grigorovici, and Vancu 1966).

$$\omega^2 \varepsilon_2 \approx (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (2)$$

Sin embargo, la expresión de la ecuación 3 es más utilizada ya que involucra el tipo de transición de BG (Viezbicke et al. 2015).

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón incidente en el material, α es el coeficiente de absorción, E_g es la energía BG y A es una constante de proporcionalidad. El valor del exponente denota la naturaleza de la transición electrónica:

- Para transiciones directas permitidas: $n = 1/2$
- Para transiciones indirectas permitidas: $n = 2$

Para determinar el BG se grafica $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs E ; dicha grafica muestra una pendiente pronunciada al ir aumentando la E , es ahí donde se realiza una extrapolación y se traza una línea recta que intercepte en el eje x. El punto de intercepción es el BG del material analizado. Se determinó el BG para las muestras VOX, TTA y TTN para las transiciones directas permitidas e indirectas permitidas ($n = 1/2$ y $n = 2$) utilizando el coeficiente de absorción obtenido por el modelo de Tauc-Lorentz.

3.6.2. Determinación de porcentaje atómico superficial y estado de oxidación promedio por XPS

Para determinar el porcentaje atómico superficial de cada una de las ventanas de alta resolución, se utilizó la ecuación 4.

$$(C_X) \times 100\% = \left(\frac{n_X}{\sum n_i} \right) \times 100\% = \left(\frac{\frac{I_X}{S_X}}{\sum \frac{I_i}{S_i}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

Donde C_X es la fracción atómica superficial de un elemento en particular, I_X y S_X son el número de fotoelectrones por segundos (o área bajo la curva de la señal de interés) y factor de sensibilidad de dicho elemento, y n_i es el número de átomos por cm^3 de todos los elementos involucrados en la cuantificación. Además, el estado de oxidación promedio del V se estimó de acuerdo a la ecuación 5. propuesta por Coulston et al. (Coulston, Thompson, and Herron 1996) donde $E_{O_{1s}}$ y $E_{V_{2p\ 3/2}}$ son las energías de enlaces de las señales O_{1s} y $V_{2p\ 3/2}$ respectivamente:

$$V_{ox} = 13.82 - 0.68(E_{O_{1s}} - E_{V_{2p\ 3/2}}) \quad (5)$$

Capítulo 4. Resultados y discusiones

4.1 Medición de espesores por elipsometría

El primer paso fue determinar los espesores como función de las variables de depósito. Los espesores ópticos en función del tiempo de pulso para las muestras de los lotes M1-M4, según fueron determinados por Elipsometría, se observan en la gráfica de la Figura. 17a. Las muestras de los lotes M1, M2 y M4 presentaron un espesor aproximado de 29 nm, a excepción de la muestra del lote M3 que presentó un espesor de 17 nm. El menor espesor de esta última muestra fue debido a que el correactante (agua) se acabó durante la síntesis de VO_x. De acuerdo a los espesores obtenidos se estima una tasa de crecimiento de 0.145 Å/ciclo, la cual se encuentra por debajo de lo reportado en la literatura bajo condiciones de trabajo similares (0.17 Å/ciclo) (Prasadam et al. (2019)). Es importante mencionar que los espesores medidos corresponden a muestras que se encuentran en la zona 1 del reactor.

Como puede verse en la gráfica de la Figura 17a no se tiene un comportamiento de una curva de saturación típica sin importar el tiempo de pulso dentro del intervalo 50-500ms de precursor VTOP (a excepción del lote M3). Los espesores se mantuvieron en 29 nm aprox. para 2000 ciclos. Esto puede sugerir que la saturación se alcanza a 50 ms de dosis de VTOP bajo las condiciones de depósito de la Tabla 3. Cabe mencionar que durante el crecimiento de vanadia por ALD puede existir la posibilidad de que ciertos ligandos (molécula unida a un átomo metálico central) no sirvan como sitios activos, por lo que la tasa de crecimiento podría ser mejorada dentro del proceso ALD al cambiar algunos parámetros como la temperatura o dosis de reactante.

Para la serie de experimentos donde se varió la temperatura mientras los tiempos de dosis y purga se mantuvieron constantes, ver Figura 17b, se observa una tendencia lineal en el espesor en función de la temperatura al sobrepasar los 160° C. Los espesores para las muestras de los lotes involucrados (M5-2, M6, M7 y M8) fueron de 29, 40, 75 y 110 nm aprox., con tasas de crecimiento de 0.17, 0.2, 0.375 y 0.55 Å/ciclo respectivamente. Al aumentar la temperatura (Figura 17b) se puede observar un aumento en el espesor y, por ende, en la tasa de crecimiento. Este comportamiento lineal en el aumento del espesor podría indicar un proceso de CVD como resultado del efecto de la temperatura sobre el precursor VTOP; por lo que, realizar curvas de saturación a distintas temperaturas podría identificar la frontera entre los procesos ALD y CVD.

Por último, para las muestras a las que se le realizó tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno y aire (TTN y TTA) se obtuvieron espesores de 23 y 40 nm aproximadamente; el espesor después del tratamiento es distinto al espesor inicial, 29 nm M5-2, indicativo de una mayor compactación de la película delgada debido al tratamiento térmico.

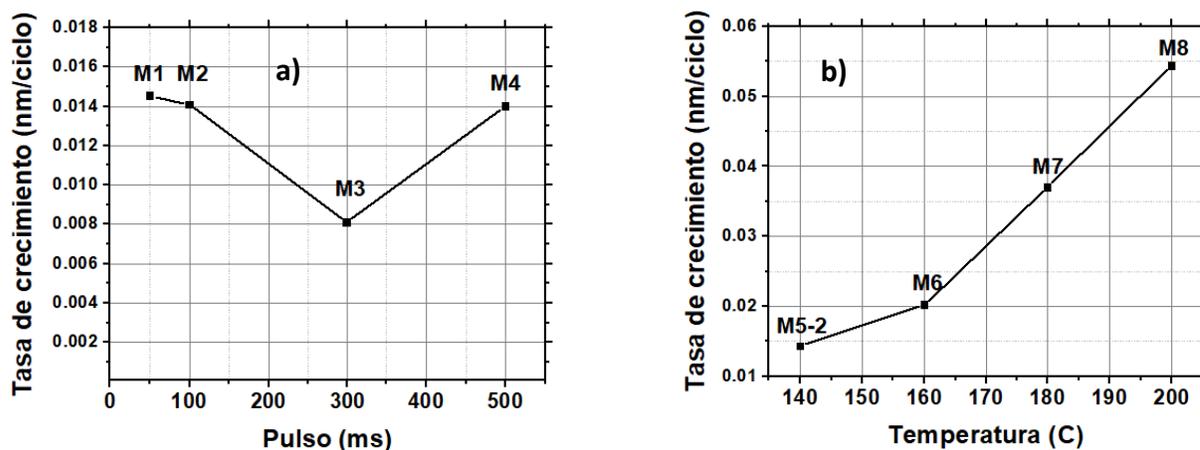


Figura 17. Espesores para los lotes M1-M4 en función del tiempo de dosis de VTOP, a). Espesores de los lotes M5-M8 en función de la temperatura, b).

4.2 Análisis químico del óxido de vanadio por Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La confirmación correcta de la composición química se realizó por XPS. La constitución química elemental para las muestras VOX, TTA y TTN, se exponen en este apartado. En la Figura 18 se presentan los espectros de XPS obtenidos de la muestra VOX antes y después de realizar un proceso de erosión iónica (EI). Con estos espectros se puede confirmar fotoelectrones emitidos de los elementos V y O, así como ciertas impurezas de N y C. En este caso particular la energía de enlace de los fotoelectrones emitidos asociados al V2p y O1s se encuentran muy próximas entre sí, dentro del intervalo de los 510 y 535 eV, lo cual complica su análisis. Después de realizar la erosión iónica, las señales de N1s y C1s desaparecieron, aunque las señales de Ar2s y 2p se hicieron presentes como resultado de átomos de Ar incrustados en la superficie de la muestra. A partir de estos resultados, se puede decir que las impurezas de N y C únicamente provienen de la superficie de la muestra y no de la película como tal.

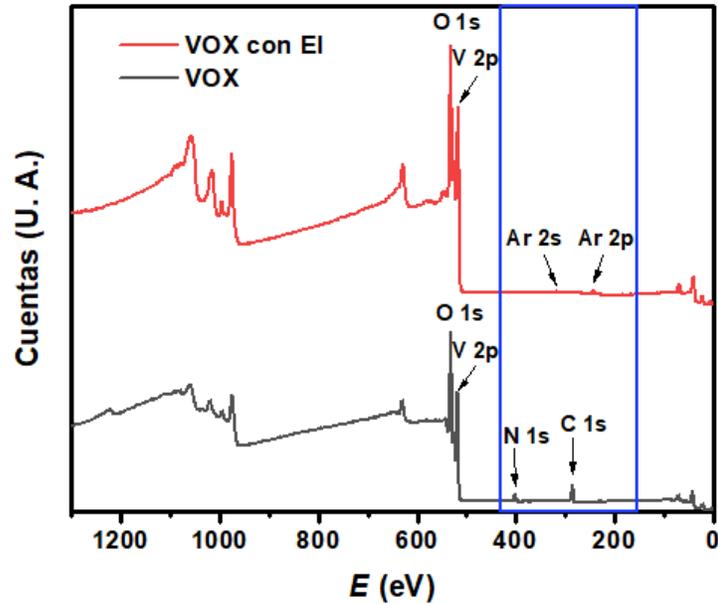


Figura 18. Espectros generales XPS para la muestra VOX antes y después de erosión iónica.

Las ventanas de alta resolución para los elementos V, O y C de la muestra VOx antes y después de la EI se observan en la Figura 19. Cada una de estas ventanas tiene sus respectivos ajustes numéricos a cada una de las distintas especies químicas. Las posiciones de las gaussianas de la señal de $V_{2p_{2/3}}$ (Figura 19a y Figura 19b) están relacionadas al enlace entre V y O. Las gaussianas de la señal O_{1s} están relacionadas al enlace V-O (entre 528 y 531 eV) y al enlace C-O (entre 530.5 y 531.5 eV) (Moulder et al. 1992). En la ventana de C_{1s} (Figura 19a) se observan 3 gaussianas las cuales están asociadas a enlaces C-C, C-N y C-O (284.1, 285.5 y 288.2 eV respectivamente), sin embargo, después de realizar erosión iónica la señal de C_{1s} fue prácticamente nula, indicativo que las especies asociadas están presentes exclusivamente en la superficie del material. Cabe mencionar que las gaussianas de color azul en las ventanas de vanadio en las Figuras 19, 21 y 22 corresponden a la emisión 1s del oxígeno debido a fotones de rayos X $K\alpha_{3,4}$ de acuerdo al trabajo reportado por Coulston et al. ((Coulston et al., 1996).

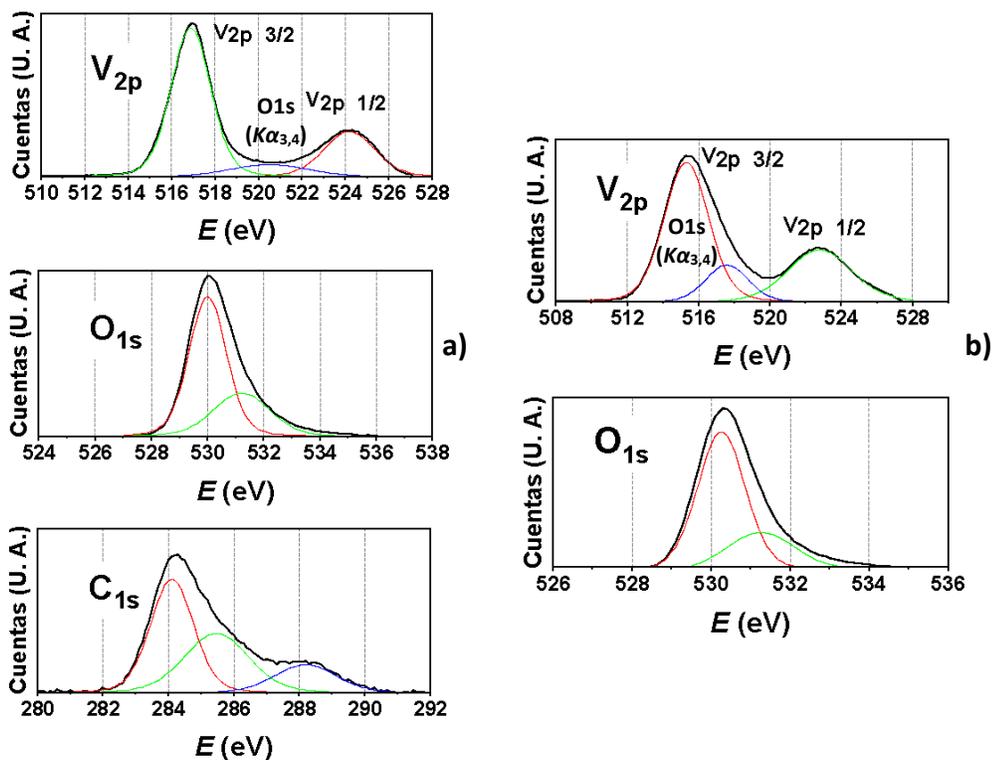


Figura 19. Ventanas de alta resolución de los elementos V, O y C para la muestra VOX antes (a)) y después (b)) de la EI. Cada grafica representa el espectro de un elemento. Las curvas de colores (verde, rojo y azul) en cada ventana representan las gaussianas que componen el espectro general (curva color negro) de cada elemento. Cada gaussiana está asociada a un enlace químico.

El análisis cuantitativo, según la ecuación 4, permitió obtener el porcentaje atómico superficial con base a las ventanas de la Figura 19. Como resultado de haber realizado erosión iónica, hubo un aumento del vanadio del 17.6% a 31.3% y del oxígeno del 41.8% a 46.8%; además, la cantidad de Carbono disminuyó de un 16.7% a 3.2%. Los datos estadísticos donde se incluye la energía de enlace, porcentaje atómico y enlace químico de cada una de las gaussianas de las Figuras 19, 21 y 22 se muestran en las Tablas 9-14 en la sección Anexo B.

A pesar de haber determinado el porcentaje atómico superficial de V y O, no es posible del análisis anterior conocer el número de oxidación del vanadio contenido en el óxido de vanadio. Sin embargo, utilizando la ecuación 5 propuesta por Coulston et al. (1996) y las energías de enlace de O1s y V2p 3/2 (antes y después de la erosión iónica) es posible obtener el número de oxidación promedio para V.

$$V_{ox} = 13.82 - 0.68(530 - 516.89) = 4.96$$

$$V_{ox} = 13.82 - 0.68(530.26 - 515.3) = 3.65 \quad \text{con EI}$$

De esta manera, se puede decir que el V de la muestra VOX (sin erosión iónica) tiene un estado de oxidación promedio de +5 (V^{+5}), en otras palabras, se obtuvo una película de V_2O_5 .

En la Figura 20a y Figura 20b se presentan los espectros generales de las muestras TTA y TTN respectivamente. Debido a que la muestra VOX presenta V y O en su composición, las muestras TTA y TTN también presentaron dichos elementos. De igual manera, las señales de N1s y C1s desaparecieron al realizar erosión en ambas muestras y las señales de Ar2s y Ar2p se hicieron presentes. Sin embargo, en ambas muestras se detectaron señales de Si2s y 2p las cuales provienen del sustrato de la muestra.

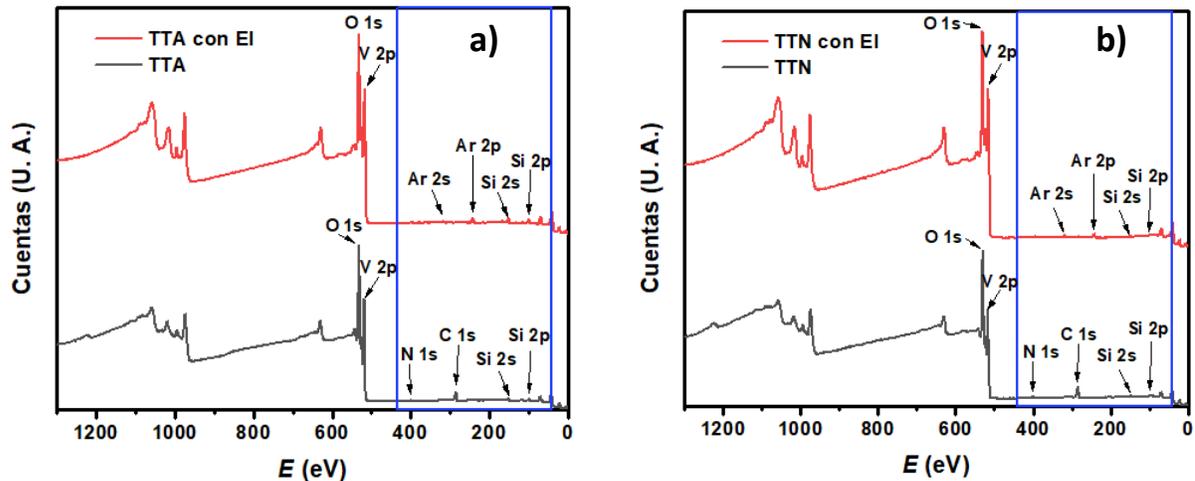


Figura 20. Espectros generales de XPS para las muestras TTA (a) y TTN (b) antes y después de la erosión.

Al igual que en la muestra VOX, la señal de V2p 3/2 corresponde a un enlace V-O en las muestras TTA y TTN antes y después de la erosión (Figura 21 y Figura 22); también, las 3 gaussianas que se observan en las ventanas de C 1s (Figura 21a y Figura 22a) están asociadas a enlaces C-C, C-N y C-O. Para la muestra TTA, el porcentaje atómico superficial de V aumento de 17.2% a 27.2% al realizar erosión, mientras que el O enlazado al V se mantuvo alrededor del 52%. Por otro lado, en la muestra TTN el porcentaje atómico superficial de V aumento de 20.2% a 36.4%, mientras que el O enlazado al V se mantuvo prácticamente invariable (de 39.53% a 37.57%).

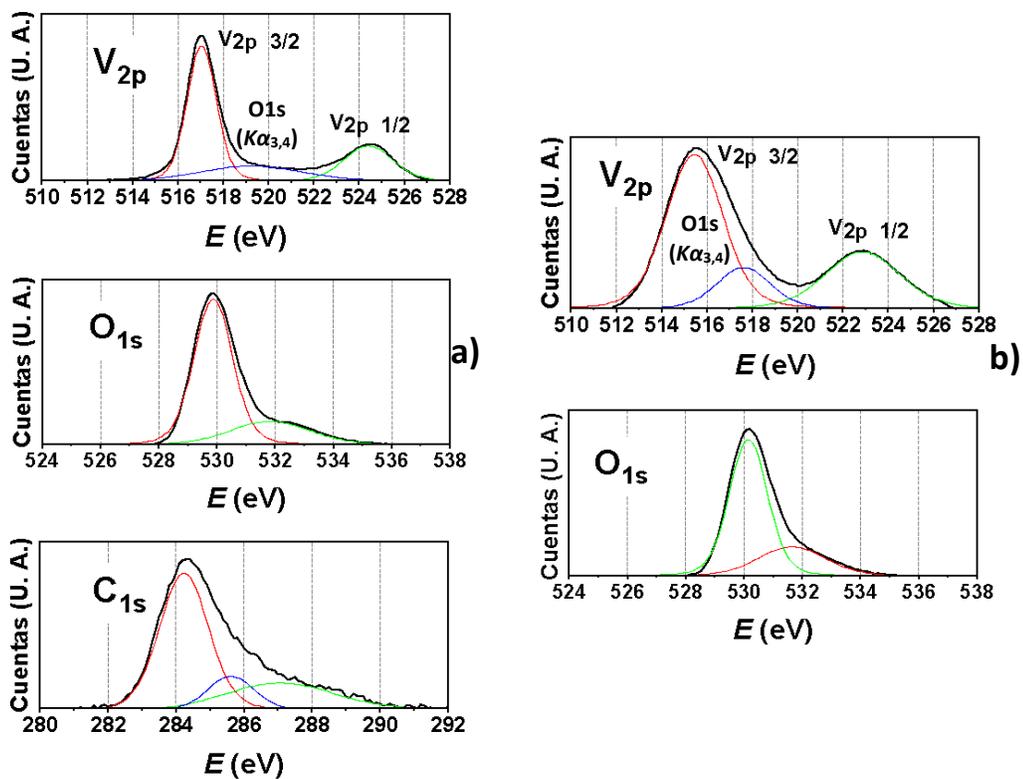


Figura 21. Ventanas de alta resolución de los elementos V, O y C para la muestra TTA antes (a) y después (b) de la erosión iónica. Cada grafica representa el espectro de un elemento. Las curvas de colores (verde, rojo y azul) en cada ventana representan las gaussianas que componen el espectro general (curva color negro) de cada elemento. Cada gaussianas está asociada a un enlace químico.

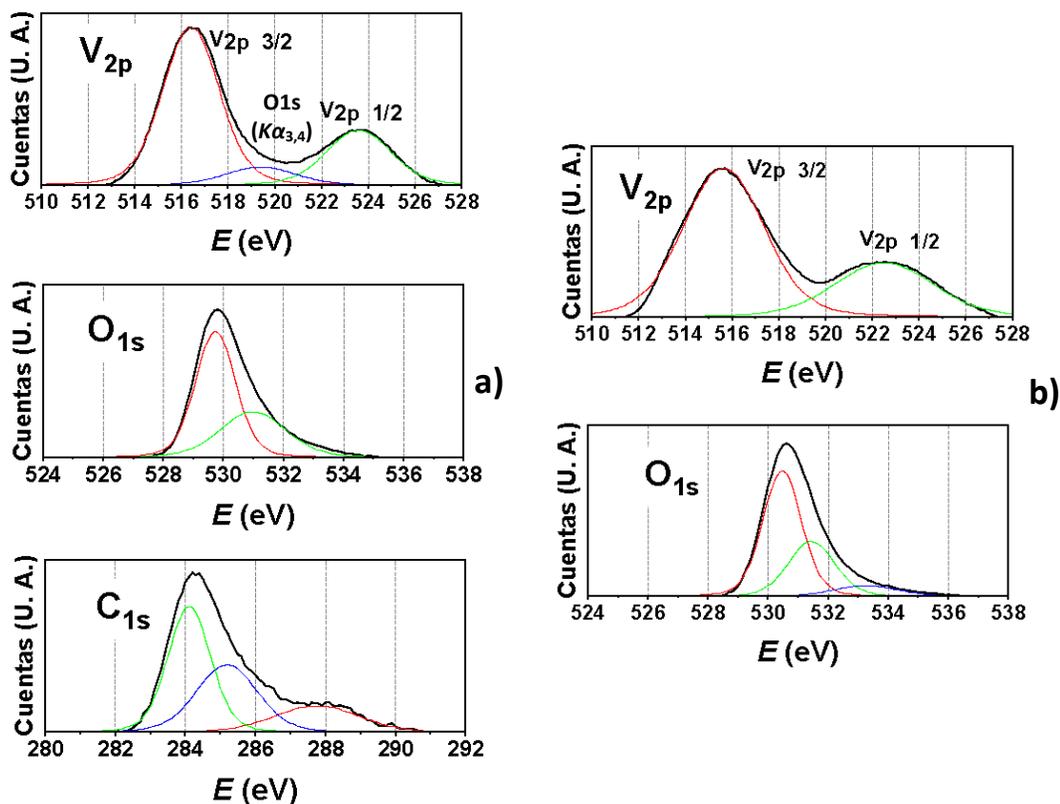


Figura 22. Ventanas de alta resolución de los elementos V, O y C para la muestra TTN antes (a) y después (b) de la erosión iónica. Cada grafica representa el espectro de un elemento. Las curvas de colores (verde, rojo y azul) en cada ventana representan las gaussianas que componen el espectro general (curva color negro) de cada elemento. Cada gaussiana está asociada a un enlace químico.

Utilizando la ecuación 5, se determinaron los estados de oxidación promedio para el V en la muestra TTA y TTN con y sin erosión.

$$V_{ox}(TTA) = 13.82 - 0.68(529.87 - 517.05) = 5.1$$

$$V_{ox}(TTA) = 13.82 - 0.68(530.5 - 515.44) = 3.57 \quad \text{con EI}$$

$$V_{ox}(TTN) = 13.82 - 0.68(529.74 - 516.41) = 4.75$$

$$V_{ox}(TTN) = 13.82 - 0.68(530.47 - 515.63) = 3.72 \quad \text{con EI}$$

Como se puede observar, la muestra TTA contiene átomos de V con estado de oxidación promedio de +5 (V_2O_5). Sin embargo, la muestra TTN parece tener un estado de oxidación promedio cercano al V_3O_7 (4.67

eV) (Prasadam et al. (2019)). Si bien la ecuación 5 nos permite obtener un resultado cuantitativo del estado de oxidación del V, es posible hacer un análisis cualitativo en base a la posición de las energías de enlace de las señales de V2p 3/2 y O1s. En la Figura 23 se muestra un espectro que contiene las señales de V2p y O1s, mientras que en la Tabla 6 se enlistan las posiciones de dichas señales y sus respectivas energías de enlace para las muestras VOX, TTA y TTN sin EI.

Tabla 6. Enlistado de las energías de enlace asociadas a las señales O1s, V2p 1/2 y 3/2 para las muestras VOX, TTA y TTN. $\Delta E = E_{O1s} - E_{V2p\ 3/2}$.

Muestra	Señal O1s (eV)	Señal V2p 1/2 (eV)	Señal V2p 3/2 (eV)	ΔE (eV)
VOX	530	524.18	516.89	13.11
TTA	529.87	524.4	517.05	12.82
TTN	529.73	523.58	516.41	13.32

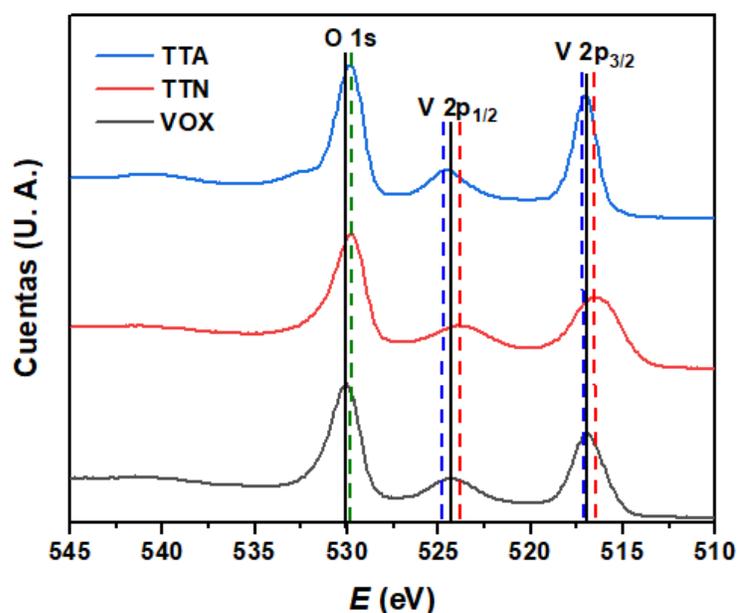


Figura 23 Comparación de la posición de las señales O1s, V2p 1/2 y 3/2 para las muestras VOX, TTA y TTN. Se puede observar el desplazamiento de las señales en las muestras TTA y TTN con respecto a las señales de la muestra de referencia VOX.

Como se puede observar en la Figura 23, existe un desplazamiento de las señales de O1s, V 2p 1/2 y V2p 3/2 hacia una mayor energía con respecto a la muestra VOX como resultado del tratamiento térmico. De acuerdo a la energía de enlace de las señales O1s y V2p 3/2, es posible confirmar la presencia de V_2O_5 (V^{5+})

en las muestras VOX y TTA (Song et al. 2017; Mendialdua, Casanova, and Barbaux 1995). Al disminuir el estado de oxidación de un átomo, la energía de enlace de los electrones cercanos al núcleo será menor; por lo tanto, el desplazamiento de la señal V2p 3/2 (muestra TTN) a una energía de enlace menor está relacionado con un estado de oxidación menor a +5 en el V (A.Z.Moshfegh and Ignatiev 1991). Dicho lo anterior y de acuerdo a la energía de enlace de las señales O1s y V2p 3/2 se podría decir que la muestra TTN contiene VO₂ (V⁴⁺) (Song et al. 2017; Sawatzky and Post 1979). No obstante, diversas referencias también sugieren que se podría tratar de una mezcla de óxidos (V₆O₁₃ o V₃O₇) (Mendialdua, Casanova, and Barbaux 1995; Demeter, Neumann, and Reichelt 2000), lo cual se presta a la ambigüedad al momento de determinar con certeza el estado de oxidación del V en la muestra TTN.

Como se puede ver en esta sección, se identificaron los elementos V, O, C, N, Si y Ar por XPS, donde estos dos últimos se hacen presentes después de la erosión iónica. La erosión iónica se realizó con el propósito de identificar el origen de las señales de C, ya sea por contaminación superficial o por grupos funcionales remanentes durante el crecimiento de vanadia por ALD. Después de la erosión se corroboró que la contaminación provenía de la superficie principalmente por enlaces C-C, C-O y C-N; no obstante, los iones de Ar que fueron bombardeados sobre la superficie tienen una erosión preferencial sobre el O (Scherzer 1983) lo cual provocó un cambio estructural en la vanadia. Las señales del V 2p en las muestras VOX, TTA y TTN se recorrieron a una energía de enlace menor después de la erosión iónica (Figura 19b, Figura 21b y Figura 22b), lo cual indica una disminución en el estado de oxidación promedio (entre 3.57 y 3.72). Además, al realizar la cuantificación del porcentaje atómico superficial, se puede observar un aumento del porcentaje atómico del V 2p en las muestras ya mencionadas al realizar la erosión iónica (Tablas 10, 12 y 14) sinónimo de una reducción en la vanadia y de una erosión preferencial sobre el O. Un estudio detallado sobre la reducción durante la erosión en V₂O₅ se llevó a cabo por Silversmit y colaboradores (Silversmit et al. 2006).

4.3 Análisis estructural del óxido de vanadio por Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de la estructura de los depósitos obtenidos se hizo por difracción de rayos X. Los difractogramas para las muestras VOX, TTN y TTA se muestran en la Figura 24. En la muestra VOX, únicamente se logró detectar la difracción correspondiente al índice de Miller (003) que corresponde al cuarzo (ICSD 67122) (Hazen et al., 1989) lo cual indicaría que el óxido de vanadio en la muestra VOX es amorfo. La muestra TTN, a pesar de haber recibido un tratamiento térmico en nitrógeno, no presentó algún pico cristalino

proveniente del óxido de vanadio; no obstante, se detectaron los índices (011) y (220) provenientes del óxido de silicio con un sistema cristalino tetragonal (ICSD 180899) (Dera et al., 2011). Por otro lado, en la muestra TTA a la cual se le realizó un tratamiento térmico en aire, se detectaron los picos cristalinos (001) y (061) provenientes del V_2O_5 ortorrómbico de acuerdo a la ficha cristalográfica ICSD 15984 (Ketelaar, 1936). Las fichas cristalográficas se encuentran en el Anexo C.

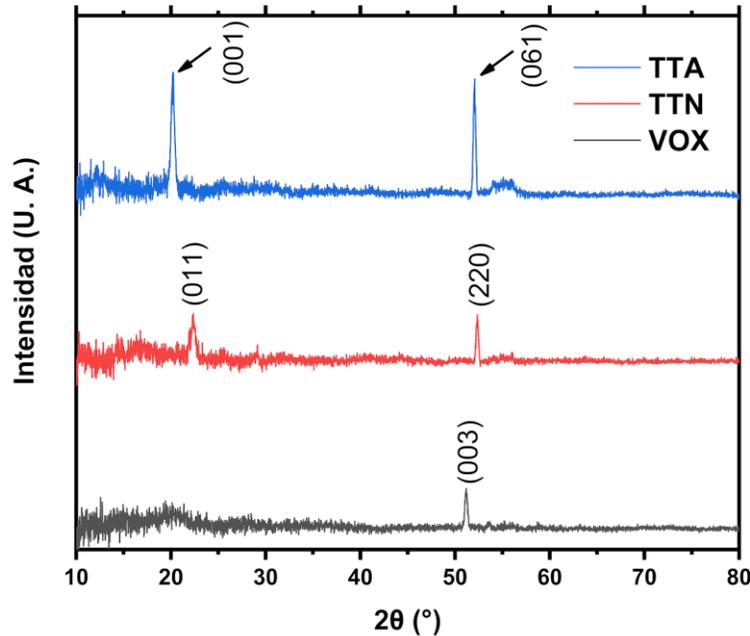


Figura 24. Difractogramas de las muestras VOX, TTN y TTA.

Los difractogramas por XRD revelan que la muestra VOX es una vanadia amorfa, y en conjunto con los resultados por XPS, se afirma que se trata de un V_2O_5 amorfo. El tratamiento térmico a 450°C en una atmosfera de aire favoreció la formación de un V_2O_5 ortorrómbico en la muestra TTA, en contra parte con la muestra TTN, la cual no presento ningún pico cristalino referente al VO_2 esperado. Esto último podría deberse a diversos factores, como el espesor de la película delgada (23 nm) o a la orientación del crecimiento de la vanadia, lo cual influye en la detección de picos cristalinos por el equipo Panalitical X'pert Pro MRD. El hecho de no haber obtenido VO_2 monoclinico se le atribuye principalmente a la falta de temperatura durante el tratamiento térmico. Se ha reportado que por arriba de 500°C en una atmósfera reductora se obtiene VO_2 monoclinico. Claro está que también se deben considerar factores

como el sustrato, la presión parcial de la molécula reductora en la atmósfera y el espesor del material para obtener la vanadia deseada; aun así, al revisar diversos trabajos en la literatura, se puede decir que la falta de temperatura fue el factor decisivo. En caso de que se requiera obtener VO₂, será necesario hacer tratamientos térmicos a 500° C en atmósfera reductora.

Si bien en la muestra TTN no se obtuvo VO₂, la vanadia tampoco se mantuvo como V₂O₅ amorfa después de su tratamiento térmico correspondiente. De acuerdo con los resultados por XPS, al observar el corrimiento de los picos de la señal de V 2p en la Figura 23 y al determinar el estado de oxidación promedio en la muestra TTN sin erosión iónica, se puede confirmar que la vanadia en dicha muestra posee un estado de oxidación menor a +5, lo cual podría sugerir una mezcla óxidos como resultado de una transición incompleta de V₂O₅ a VO₂ por falta de temperatura en el tratamiento térmico.

4.4 Constantes ópticas del óxido de vanadio por Elipsometría

Cada una de las constantes ópticas, así como las energías Band Gap para las muestras VOX, TTA y TTN fueron determinadas utilizando modelos específicos basados en el modelo de Tauc-Lorentz a partir de los valores de Ψ y Δ por elipsometría. En la Figura 25 se muestran las constantes ópticas n y k para la muestra VOX en función de la longitud de onda. Se puede observar que se alcanza un índice de refracción de 2.55 a los 370 nm, mientras que el coeficiente de extinción oscila entre 0.8 y 0.9 en la región del ultravioleta y tiende a 0 al sobrepasar los 400 nm, lo cual indica que el óxido de vanadio de la muestra VOX tiende a absorber en la región del ultravioleta y a ser transparente en la región de luz visible e infrarrojo cercano. Las constantes ópticas de la Figura 25 concuerdan con los resultados obtenidos por Blanquart et al. (2013) en donde realizaron depósitos por ALD de óxido de vanadio utilizando el precursor vanadio tetrakis etil metil amido V(NEtMe)₄ como fuente de vanadio.

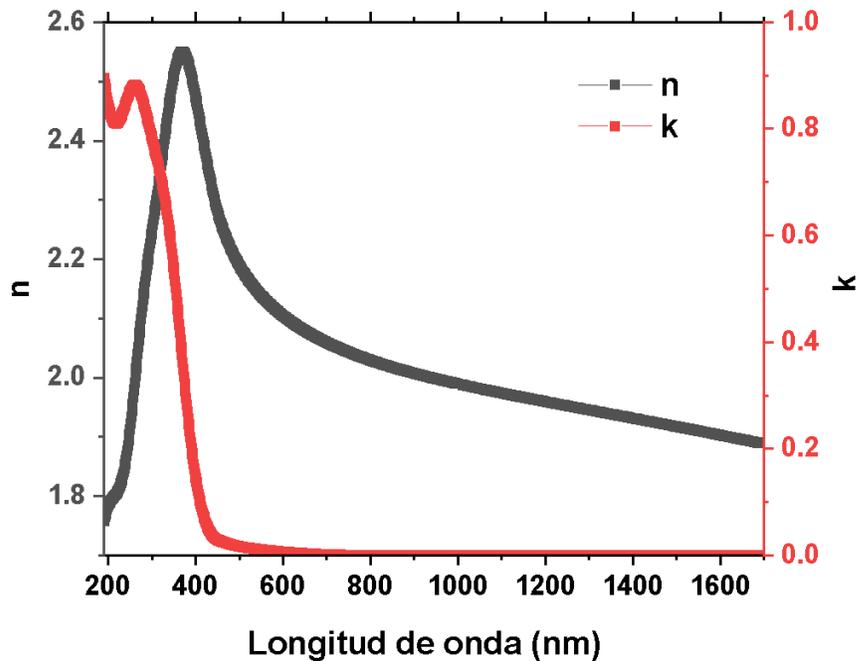


Figura 25. Constantes ópticas n y k para la muestra VOX.

La muestra TTA (Figura 26) alcanza un máximo en su índice de refracción de 2.58 a 438 nm. Un valor similar en comparación con la muestra VOX; además, la muestra se vuelve transparente después de los 500 nm ($k=0$). La muestra TTA tiene un comportamiento similar al de la muestra VOX, con la diferencia de presentar ciertas oscilaciones en los valores de n y k en la región del ultravioleta. Las constantes ópticas de la muestra TTA concuerdan a las reportadas en diversos trabajos asociados al V_2O_5 (Østreng, Nilsen, and Fjellvåg 2012; Parker et al. 1990; Santos et al. 2013; H. Kim et al. 2015; Benmoussa et al. 2005).

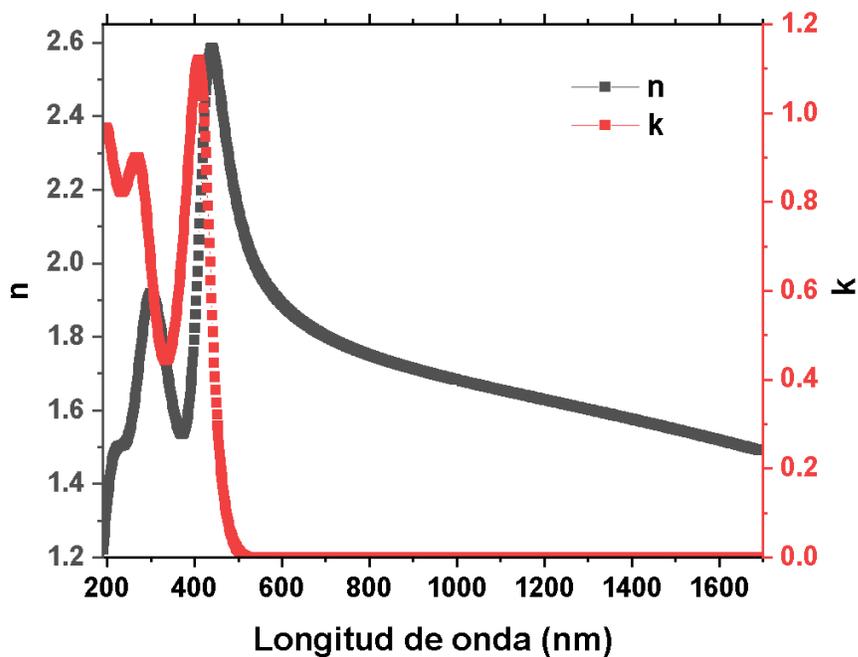


Figura 26. Constantes ópticas n y k para la muestra TTA.

Las constantes ópticas de la muestra TTN se observan en la Figura 27. Esta muestra alcanza valores de $n=2.59$ (a 438 nm) y 2.7 aprox. en la región del infrarrojo cercano; además, tiende a absorber en diferente medida en todo el rango de longitud de onda analizado alcanzando un máximo de $k=1.12$ en 191 nm. Las constantes ópticas de la muestra TTN son similares a diversos trabajos reportados en la literatura asociados al VO_2 en la región de luz visible e infrarrojo cercano (C. Wan et al. 2019).

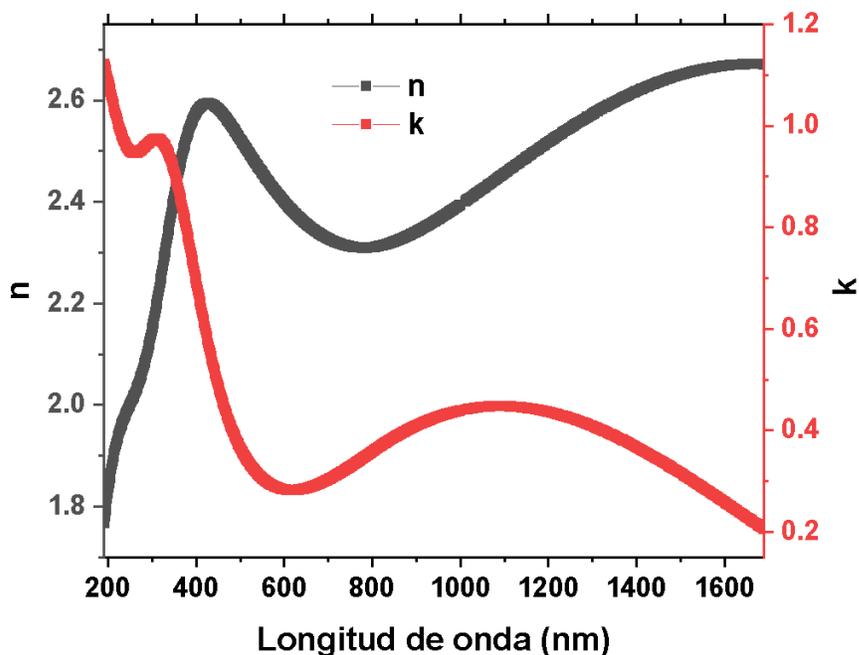


Figura 27. Constantes ópticas n y k para la muestra TTN.

Las determinaciones de las constantes ópticas ayudan a dar soporte a los resultados de las caracterizaciones previas por XPS y XRD. Dichas constantes ópticas de las muestras VOX, TTA y TTN empatan o tienden a ser similares a lo reportado en la literatura, es decir, con V_2O_5 amorfo, V_2O_5 ortorrómbico y VO_2 monoclinico respectivamente. No obstante, la vanadia de la muestra TTN no empata del todo con las constantes ópticas del VO_2 reportado en trabajos previos ajenos al hacer una comparativa a lo largo de la región del UV hasta el infrarrojo cercano (C. Wan et al. 2019). Además, resulta complicado encontrar en la literatura constantes ópticas que empaten de manera precisa con la vanadia de la muestra TTN ya que existen una gran cantidad de estudios que están dirigidos específicamente a V_2O_5 y VO_2 . Estas observaciones impulsan aún más la idea de tener una mezcla de óxidos de vanadio en la muestra TTN.

4.5 Brecha óptica del óxido de vanadio por Elipsometría

Las determinaciones de las constantes ópticas dieron fidelidad a los modelos teóricos de Tauc-Lorentz elaborados en el software CompleteEASE. Con base a esto, fue que se procedió a determinar las brechas ópticas de las muestras VOX, TTA y TTN a partir de dichos modelos. La brecha óptica es una medida que permite determinar indirectamente el carácter conductivo de una muestra. Mayor brecha indicaría mayor resistividad eléctrica. Cada una de las brechas ópticas (BG) de las muestras VOX, TTA y TTN fueron determinadas implementando el método de Tauc utilizando el coeficiente de absorción en función de la energía calculados previamente por elipsometría. En la Figura 28 se muestran las energías de BG de transiciones directas para las muestras VOX, TTN Y TTA; las cuales fueron de 3.31, 2.92 y 2.79 eV respectivamente. El BG directo para la muestra TTA (V_2O_5 ortorrómbico) posee un BG mayor a los reportados en la literatura (alrededor de 2.7 eV) (Kang et al. 2013; Coles-Aldridge and Baker 2018; O'Hanlon, Glynn, and O'Dwyer 2016); mientras que los BG de las muestras VOX (V_2O_5 amorfo) y TTN (VO_2) no se han reportado valores similares en la literatura. Sin embargo, si se ha reportado el BG indirecto para el VO_2 .

En la Figura 29a se presentan 2 BG indirectos para la muestra TTN. La primera brecha óptica (Eg_1) involucra la transición indirecta de la parte superior de la banda $d_{//}$ y la parte inferior de la banda π^* (el cual es de interés en la transición metal-dieléctrico en el VO_2), mientras que el segundo BG (Eg_2) involucra la transición indirecta entre los orbitales O 2p π y V 3d π^* (Z. Zhang et al. 2017; M. Wan et al. 2017; Aetukuri et al. 2013). El Eg_1 estimado para la muestra TTN fue de 0.47 eV mientras que el Eg_2 fue de 1.74 eV; dichos valores son cercanos a los reportados en la literatura (M. Wan et al. 2017; Jiang et al. 2014; Gagaoudakis et al. 2016; Song et al. 2017). Por otro lado, el BG indirecto (2.55 eV) para la muestra TTA parece coincidir con el trabajo de Ostreng et al (Østreng, Nilsen, and Fjellvåg 2012); no obstante, el BG indirecto (2.74 eV) para la muestra VOX, el cual es equivalente a un V_2O_5 amorfo, no ha sido reportado (Figura 29b).

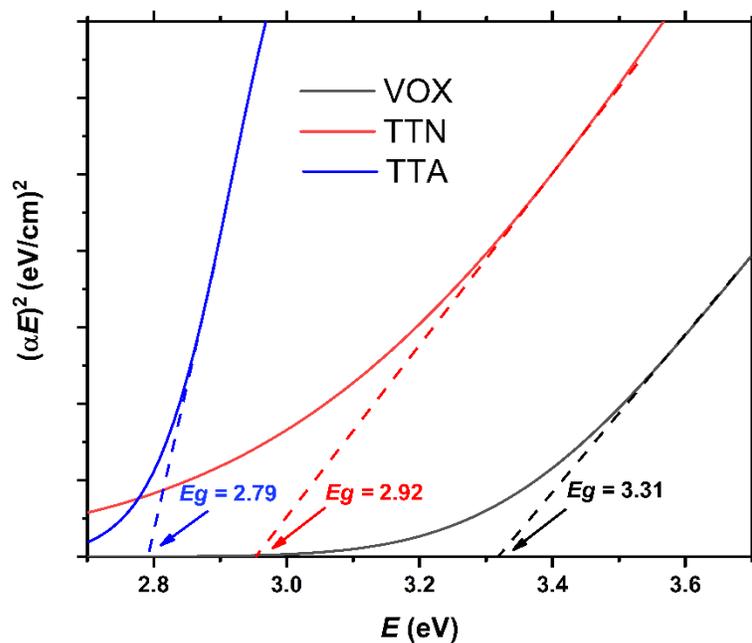


Figura 28. Gráfica de Tauc para la estimación de BG directo en las muestras VOX, TTN y TTA.

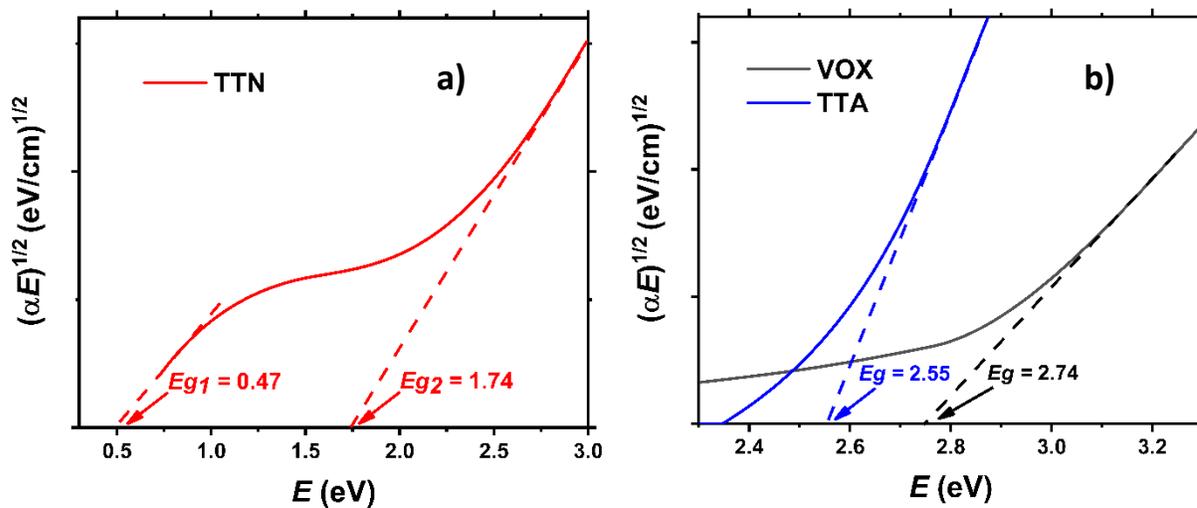


Figura 29. Gráfica de Tauc para la estimación de BG indirecto en las muestras VOX, TTN y TTA.

Algunos autores reportan valores de brecha para el V_2O_5 ortorrómbico (muestra TTA) tanto para transiciones directas como indirectas (Østreng, Nilsen, and Fjellvåg 2012); mientras que para el VO_2 monoclinico solo se reportan transiciones indirectas (M. Wan et al. 2017; Jiang et al. 2014; Gagaoudakis et al. 2016; Song et al. 2017). A pesar de que hasta este punto se ha sostenido la idea de que la vanadia en la muestra TTN resulta ser una mezcla de óxidos de vanadio, las brechas indirectas determinadas para dicha muestra resultan ser sorprendentemente cercanos al VO_2 de acuerdo a las referencias mencionadas en esta sección. Por otro lado, el hecho de que no se hayan reportado previamente las brechas de transiciones directas e indirectas para el V_2O_5 amorfo podría deberse al poco interés en dicho material.

4.6 Análisis morfológico del óxido de vanadio por Microscopio de fuerza atómica (AFM)

El análisis morfológico se realizó por microscopía de fuerza atómica. En la Figura 30a y Figura 30b se muestran las morfologías superficiales ($3.5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) para la muestra VOX en una vista 2D y 3D respectivamente. Como se puede observar, la superficie es significativamente plana ya que no tiene irregularidades prominentes, teniendo en su mayoría máximos de 1.5 nm y mínimos de -2 nm con respecto al nivel de referencia del instrumento. En el histograma de región (Figura 30c), el cual involucra toda el área analizada, se observa la distribución de las alturas en cada uno de los pixeles empleados. La distribución está centrada en 0 nm aprox., teniendo un FWHM de 1.4 nm aprox. y una rugosidad RMS de 0.504 nm para la muestra VOX. Este valor de rugosidad RMS concuerdan con los reportados en la literatura para V_2O_5 amorfo por ALD (Østreng, Nilsen, and Fjellvåg 2012; Song et al. 2017; Chen et al. 2013; Prasadam, Dey, et al. 2019).

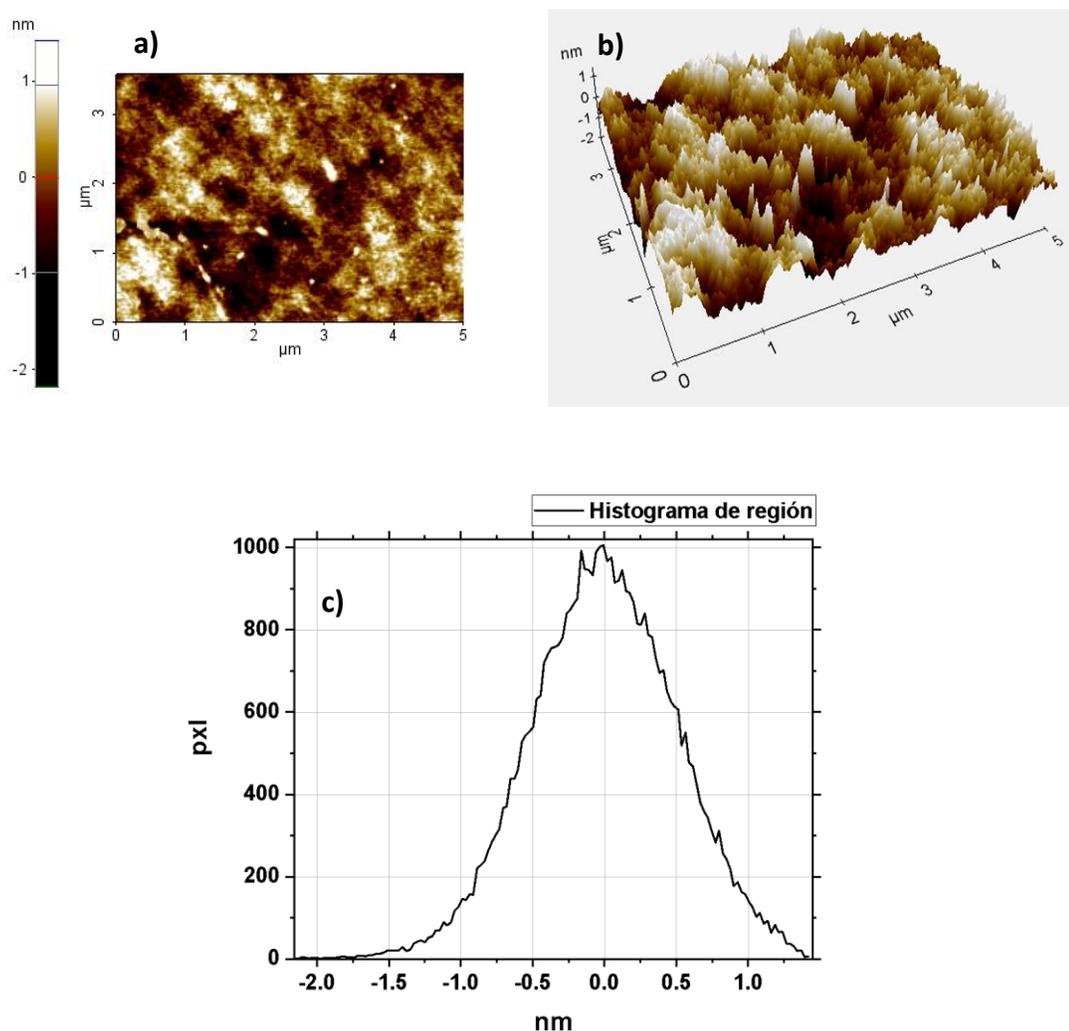


Figura 30. Morfologías superficiales en vista 2D y 3D de la muestra VOX (a) y b)). Histograma de región del área analizada, c).

En la Figura 31a y Figura 31b se muestran las morfologías superficiales ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) para la muestra TTA en una vista 2D y 3D respectivamente. A diferencia con la muestra anterior, es fácil observar aglomeraciones en la superficie como resultado del tratamiento térmico en aire lo cual podría suponer la formación de nanopartículas de V_2O_5 superficiales (Wachs 2013). En la Figura 31c se muestra un análisis de perfil lineal como estimación de los picos y valles observados. La línea roja en la Figura 31a representa la longitud del perfil lineal. Como se puede observar en la Figura 31c, se observan picos de hasta 78 nm aprox. y valles que se acercan a los -40 nm aprox. con respecto a la superficie aplanada. Además, en la Figura 31d se muestra un histograma lineal del mismo perfil con una distribución de las alturas medidas por pixel, teniendo un máximo de zonas cercanas a los -10 nm. La rugosidad RMS de toda la superficie

para la muestra TTA fue de 18.2 nm, la cual es superior a las reportadas por la literatura para V_2O_5 sintetizado por ALD (Song et al. 2017)

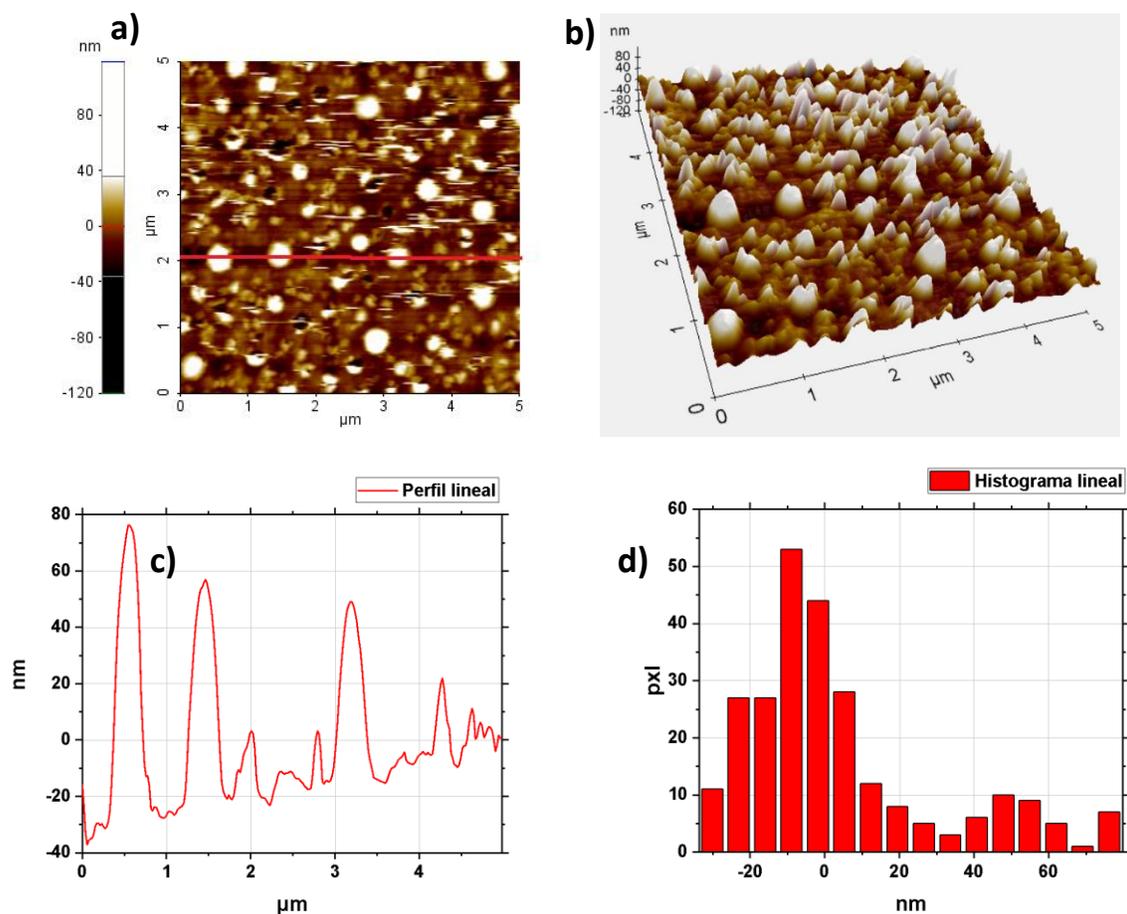


Figura 31. Morfologías superficiales en vista 2D y 2D para la muestra TTA (a) y (b). Perfil lineal de la longitud analizada (c) y su respectivo histograma (d).

En cuanto a la muestra TTN, en la Figura 32a y Figura 32b se muestran las morfologías superficiales ($3.5 \times 5 \mu\text{m}$) en una vista 2D y 3D respectivamente. Para esta muestra, se pueden apreciar pequeñas fisuras en la superficie. La superficie es bastante uniforme, lo cual se puede observar en el histograma de región (Figura 32c) donde se registran picos y valles de entre -2.5 y 2.5 nm en toda la distribución. La muestra TTN presentó una rugosidad RMS de 0.73 nm, la cual es similar a valores reportados en la literatura (Song et al. 2017; Blanquart et al. 2013).

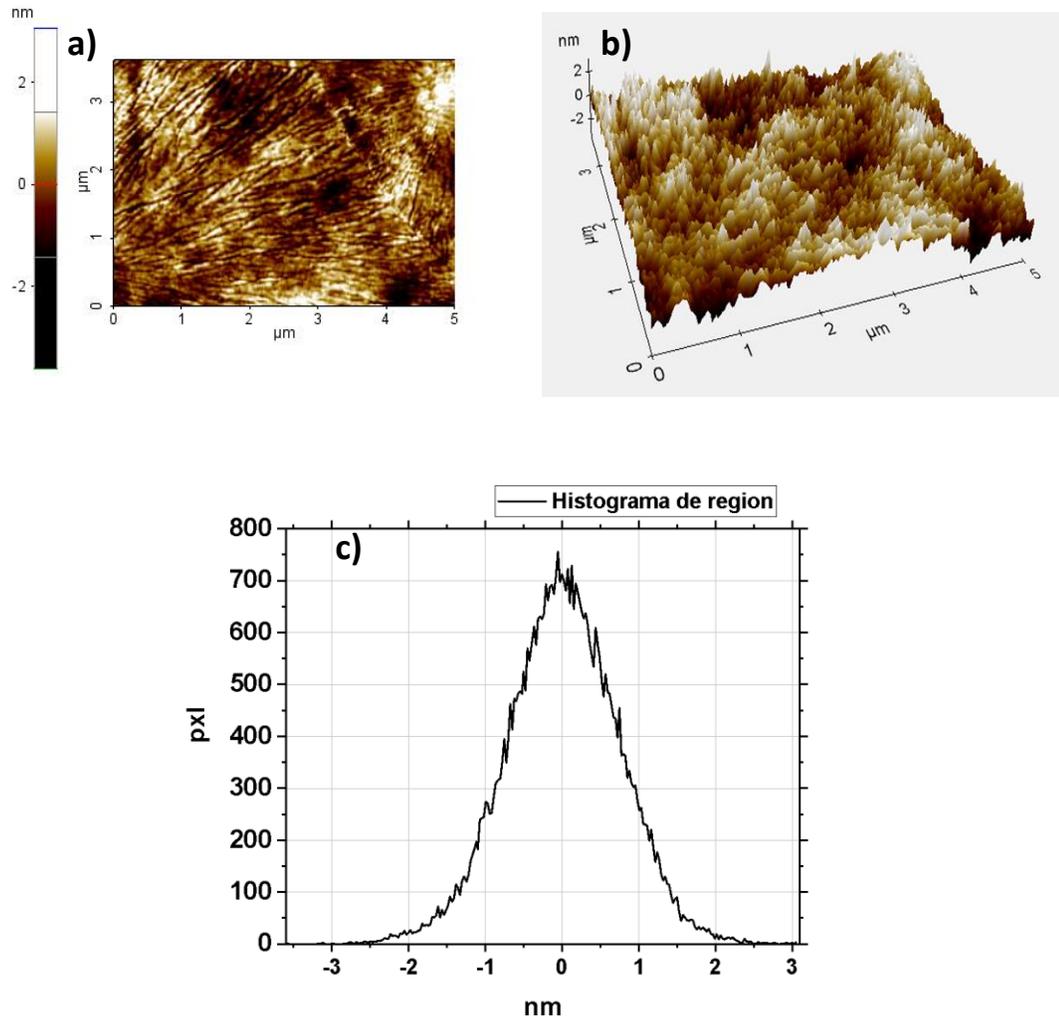


Figura 32. Morfologías superficiales en vista 2D y 3D de la muestra TTN (a) y b)). Histograma de región del área analizada, c).

De los análisis por AFM, las muestras VOX y TTN no muestran irregularidades pronunciadas en la superficie, mientras que para la muestra TTA se presentaron aglomeraciones (Figura 31). Estos cambios en la superficie, a raíz someter la vanadia de las muestras a altas temperaturas y atmosferas específicas, se ven reflejadas en el cambio de los espesores ópticos obtenidos por elipsometría. Las muestras originalmente tenían un espesor de 29 nm aprox. el cual se vio modificado a 40 y 23 nm aprox. para las muestras TTA y TTN respectivamente. El aumento de espesor óptico detectado por elipsometría en la muestra TTA podría deberse a la formación de las aglomeraciones ya mencionadas; mientras que la disminución en el espesor para la muestra TTN podría significar una mejor adherencia del VO₂ al sustrato de silicio (Prasadam, Bahlawane, Mattelaer, Rampelberg, Detavernier, and Fang 2019).

4.7 Recomendaciones para sintetizar BICUVOX por la técnica de ALD

El estudio que se ha realizado entorno a la vanadia en este trabajo ha permitido conocer las posibles estructuras cristalinas que se pueden obtener utilizando la técnica de ALD y el precursor VTOP. Recordando que se pretende que la vanadia obtenida de este trabajo sea un material constituyente del cerámico BICUVOX, es importante conocer las propiedades fisicoquímicas del precursor VTOP y los posibles sitios de anclaje que este genere en la superficie para los precursores que aporten Bi y Cu. Esta información será de gran utilidad al momento de elegir los precursores idóneos para sintetizar BICUVOX; no obstante, se hará énfasis en los precursores BiPh_3 y $\text{Cu}(\text{acac})_2$ debido a lo ya mencionado en la sección 2.6. La siguiente información no solo servirá como “guía”, también acotará la elección de la estructura cristalina de vanadia idónea para el cerámico BICUVOX.

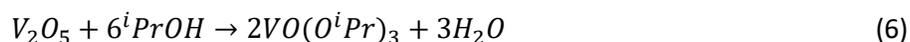
4.7.1. Propiedades fisicoquímicas del precursor VTOP

El óxido de tri-iso-propoxido de vanadio (o VTOP por sus siglas en inglés), es un organometal que entra en la clasificación de alcóxidos metálicos; para ser más específico, es un oxo-alcóxido metálico. Los alcóxidos metálicos se caracterizan por tener enlaces M-OR donde M es el metal involucrado y R un grupo alquilo; mientras que los oxo-alcóxidos metálicos $[\text{M}_x\text{O}_y(\text{OR})_z]$ además de los enlaces ya mencionados poseen enlaces M-O, siendo en el caso del VTOP con un doble enlace M=O (Turova et al. 2002).

En general, los alcóxidos metálicos poseen propiedades físicas y químicas que los hacen atractivos para la fabricación de materiales electrónicos y cerámicos (Pribsch and Rehder 1990). Sus propiedades están influenciadas tanto por la electronegatividad del átomo metálico, así como por la ramificación y acidez del alcohol ligado (Turova et al. 2002). Por ejemplo, en los oxo-alcóxidos metálicos las propiedades físicas dependen del grado de hidrolisis (γ/z) y la naturaleza del grupo alquilo R; además, la solubilidad y volatilidad tiende a disminuir con el incremento del grado de hidrolisis y el aumento en la aglomeración para un grupo R dado (Bradley et al. 2001). También, el incremento de la ramificación en el radical en los alcóxidos metálicos tiende a promover la solubilidad en solventes orgánicos, especialmente en los no polares (Turova et al. 2002).

Los alcóxidos metálicos tienden a ser sensibles a la humedad, e incluso se pueden descomponer en la presencia de trazas de agua y oxígeno, ya sea en solventes o en la atmósfera. Esto complica su

manipulación por lo que es necesario que esta se lleve a cabo en atmosferas inertes (Turova et al. 2002). Para la síntesis de oxo-alcóxidos metálicos existen diversas técnicas como las reacciones por hidrólisis, deshidratación y desalcoxilación (Mehrotra and Singh 1996; Bradley et al. 2001), sin embargo, para la síntesis del organometal VTOP es necesario realizar una reacción ácido-base con V_2O_5 e isopropanol (Blanquart et al. 2014) como en la ecuación 6. Cabe resaltar que dicho proceso fue optimizado y patentado en 1976 por Haase (Haase and Lenz 1976).



Debido a las propiedades físicas que poseen los alcóxidos y oxo-alcóxidos metálicos, la reacción de la ecuación 6 puede ser fácilmente reversible bajo las condiciones apropiadas, por lo que adquieren una importancia considerable en técnicas como sol-gel y CVD para la síntesis de óxidos metálicos (Bradley et al. 2001).

En la Figura 33 se observan los pasos principales de la interacción entre una molécula de agua y un alcóxido metálico en un medio acuoso (Turova et al. 2002; Livage, Henry, and Sanchez 1988).

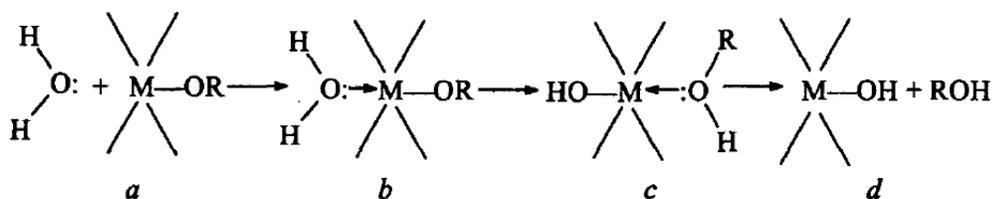


Figura 33. Interacción entre una molécula de agua y una molécula de alcóxido metálico.

Cuando se añade agua o se agrega una mezcla de agua y alcohol a una solución con alcóxido en un solvente orgánico, se produce un ataque nucleofílico por parte de una molécula de agua al átomo de metal cargado positivamente (a) dejando un estado intermediario (b). Después de esto, existe una transferencia del protón de la molécula de agua hacia el átomo de oxígeno del grupo OR dando como resultado el estado intermediario (c) seguida de la eliminación de una molécula de alcohol (d). Por otra parte, dependiendo del tipo de alcóxido en uso, se pueden propiciar los enlaces M-O-M debido a la deshidratación (Figura 34) o por la eliminación de una molécula de éter (Figura 35) (Turova et al. 2002; Livage, Henry, and Sanchez 1988).



Figura 34. Enlace M-O-M entre dos alcóxidos metálicos por proceso de deshidratación.

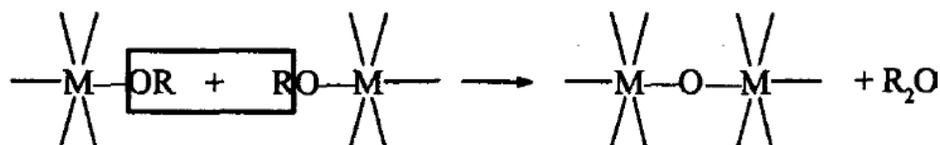


Figura 35. Enlace M-O-M entre dos alcóxidos metálicos por eliminación de una molécula de éter.

La termodinámica de la reacción está determinada por la nucleofilicidad del grupo atacante y la electrofilicidad del átomo metálico. La velocidad de sustitución en el proceso de la Figura 33 depende del número de coordinación insaturado del átomo metálico en el alcóxido N-r (donde N es el número de coordinación más alto que puede tener dicho átomo metálico y r es el estado de oxidación del átomo metálico) y la posibilidad de que el protón sea transferido. Entre más alto sea el valor N-r, la energía de activación en el ataque nucleofílico es menor (Turova et al. 2002).

Aunque los mecanismos de reacción mostrados previamente fueron estudiados para la técnica de sol-gel, sirven de apoyo para entender los posibles enlaces que pueden ocurrir en la técnica de ALD al usar agua como reactante, así como las propiedades fisicoquímicas que puede tener el VTOP. Como ya se mencionó con anterioridad, tanto los alcóxidos como los oxo-alcóxidos pueden ser utilizados en técnicas de CVD (como ALD) ya que pueden tener una alta volatilidad y ser transformados fácilmente a óxidos metálicos por termólisis. En la Figura 36 se muestra una gráfica experimental de la presión de vapor del organometal VTOP en función de la temperatura (Allendorf et al. 1997). De acuerdo a los datos experimentales del trabajo previo y a la ecuación de Clausius-Clapeyron es posible expresar la presión de vapor como una función de la temperatura recíproca (ecuación 7) donde p es la presión de vapor del precursor en torr y T la temperatura en Kelvin.

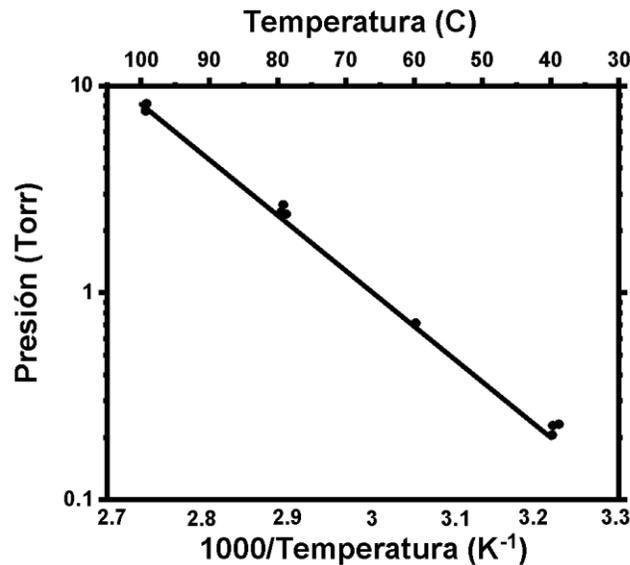


Figura 36. Presión de vapor en función de la temperatura para el organometal VTOP.

$$\text{Log}(p) = 10.25 - 3.43 * \left(\frac{1000}{T}\right) \quad (7)$$

Durante los experimentos por ALD, se suele calentar el precursor VTOP a una temperatura alrededor de 45° C ya que así se genera suficiente presión de vapor sin riesgo a provocar la descomposición. Cabe mencionar que la baja reacción del agua con el precursor de VTOP puede estar influenciada por el tamaño de los ligandos isopropóxidos al obstruir el enlace V-O, lo cual puede incidir de forma indirecta en una baja tasa de crecimiento reportada, entre 0.17 y 0.3 $\frac{\text{Å}}{\text{ciclo}}$, por ALD (Prasadam et al. 2019) al ser comparada con la tasa de crecimiento del trimetil alumina (TMA) (1.2 $\frac{\text{Å}}{\text{ciclo}}$). Ahora que se tiene información fundamental sobre el precursor VTOP, resulta prudente conocer cuáles son los posibles sitios de anclaje que se crean cuando dicho precursor esta soportado en un sustrato.

4.7.2. Óxido de vanadio como sitio de anclaje para precursores organometálicos.

Los sitios de anclaje en el VOx son muy importantes ya que pueden funcionar como sitios activos para los precursores de Bi y de Cu. Por ejemplo, durante la síntesis del cerámico BIVOX, Stefik (2016) destaca el efecto catalítico que el VTOP tiene sobre el precursor BiPh₃ para iniciar el proceso de ALD; en otras palabras, el óxido de bismuto no crece directamente sobre el sustrato de silicio. Esto indicaría que no es posible obtener una película delgada de BIVOX por ALD sobre un sustrato de silicio a no ser que se utilice

el organometal VTOP como punto de anclaje para el precursor BiPh_3 bajo las condiciones de síntesis que menciona dicho trabajo. Con base a lo anterior, es importante conocer la naturaleza química del vanadio en su estado metálico y oxidado, así como ciertas propiedades del organometal VTOP. Es importante conocer los posibles óxidos obtenidos a partir de dicho organometal y su interacción con superficies oxidadas para inferir como estos puedan intervenir en el proceso de síntesis de BICUVOX.

El vanadio (V) es el elemento número 23 de la tabla periódica, es el más ligero del grupo 5 y tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]4s^23d^3$, además, se encuentra dentro de los 20 elementos más abundantes en la tierra. Los compuestos de vanadio pueden tener estados de oxidación con un rango de +2 (d^0) a +5 (d^0) y es común encontrar iones de vanadio de entre +2 y +5 en soluciones acuosas. Debido a las riquezas de estados de oxidación que posee el V, es posible obtener diversas estequiometrias de óxido de vanadio, siendo las más comunes V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 y VO . Los óxidos de vanadio tienen aplicación en diversas áreas, como en la microelectrónica, dispositivos de almacenamiento de energía, ventanas inteligentes y catálisis (Prasadam, Bahlawane, Mattelaer, Rampelberg, Detavernier, Fang, et al. 2019). La aplicación de los óxidos de vanadio depende rotundamente del estado de oxidación del vanadio ya que está determinada la geometría de la molécula, la red cristalina y la cantidad de oxígenos enlazados. De los óxidos de vanadio el mayor interés tecnológico se encuentra en el pentaóxido de vanadio (V_2O_5) y el dióxido de vanadio (VO_2). El primero de ellos, V_2O_5 , mantiene una estructura cristalina ortorrómbica con un grupo espacial *anomena*; es un compuesto no estequiométrico debido a las vacancias de oxígeno existentes en la red, lo cual genera exceso de electrones en los sitios de vanadio reduciendo de V^{5+} a V^{4+} en algunos sitios de red, contribuyendo a la conductividad eléctrica. Esto lo convierte en un material útil como cátodo recargable en baterías de litio de película delgada (Badot et al. 2004), además, dicho compuesto puede ser utilizado como catalizador considerando que pierde oxígeno de forma reversible al ser calentado (Greenwood y Earnshaw, 1997). Por otro lado, el interés por el VO_2 radica en el cambio de fase que puede sufrir al superar su temperatura de transición, 68°C , pasando de una red monoclinica tipo rutilo, lo cual lo hace cambiar de ser un material aislante a uno conductor (S. Wang et al. 2020); esto lo hace idóneo para aplicarlo como recubrimiento en ventanas inteligentes y disminuir el consumo de energía en ciertas edificaciones.

Volviendo al punto de interés, la interacción del vanadio sobre superficies y moléculas con terminaciones $-\text{H}$ y $-\text{OH}$ han sido ampliamente estudiados en la catálisis heterogénea. Dado que estos mismos grupos funcionales son los esperados en el proceso ALD se considera pertinente aquí hacer una revisión de lo que se conoce del área de catálisis para ser aplicados estos conocimientos al crecimiento por ALD. Los compuestos de vanadio (incluyendo los óxidos) son utilizados en procesos catalíticos de oxidación y deshidrogenación de alcanos, oxidación de alcoholes, etc. (Langeslay et al. 2018); dichos procesos ocurren

en compuestos de vanadio que se encuentran en bulto, en disoluciones o soportados en sustratos específicos (Guerrero-Pérez 2017).

Recabando información respecto a las propiedades catalíticas de la vanadia soportada, en la literatura existe una gran cantidad de información referente a la deshidrogenación oxidativa (DHO) de propano en donde se señala que las especies de vanadia soportada dependen de la fuerza del enlace V-O (oxígeno superficial) para llevar a cabo el proceso de DHO (Carrero et al. 2014). Cabe destacar que los tratamientos térmicos permiten modificar la estructura cristalina de la vanadia. Por ejemplo, un recubrimiento de vanadia amorfa por la técnica de ALD puede sufrir un reacomodo atómico al someterse a altas temperaturas y una atmosfera controlada; por lo que es posible obtener V_2O_5 a 300°C en una atmosfera oxidante (aire) y VO_2 a 500°C en una atmosfera reductora (que contenga nitrógeno) (Prasadam, Bahlawane, Mattelaer, Rampelberg, Detavernier, Fang, et al. 2019). Sin embargo, al hablar de vanadia soportada se debe hacer hincapié en que únicamente la última monocapa es la que funcionará como catalizador. En la Figura 37 se muestran un esquema de diferentes formas de acoplamiento entre el óxido de vanadio y la superficie de soporte. Su distribución depende de la técnica de síntesis, el precursor de vanadio, la temperatura de calcinación, entre otros.



Figura 37. Esquema de posibles estructuras de vanadia soportada (a-c).

Se ha reportado que las estructuras observadas en la Figura 37 son de utilidad en el proceso de quimisorción disociativa de metanol, lo cual se logra al establecer un enlace entre V y el O del metanol, mientras que el hidrogeno atómico restante reacciona con el átomo de oxígeno enlazado (Figura 38) (Wachs 2013). Diversos estudios han demostrado que la actividad catalítica de la vanadia soportada se debe principalmente al enlace V-O soportado y no al doble enlace $V=O$, al menos en moléculas orgánicas como metanol y butano como se observa en la Figura 16 (Guerrero-Pérez 2017); y, además, dicha actividad se le puede atribuir a la naturaleza del V de poder cambiar su estado de oxidación de +3 hasta +5 (Carrero et al. 2014).

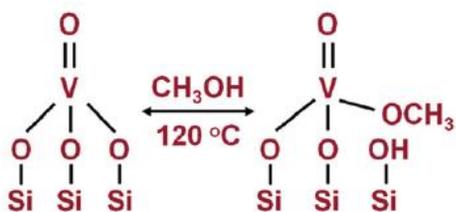


Figura 38. Quimisorción disociativa de metanol a 120° C en vanadia soportada sobre silicio.

Si bien las propiedades catalíticas de la vanadia soportada se han estudiado para moléculas orgánicas, los estudios y descubrimientos de los trabajos mencionados sirven como sustento para estimar como la vanadia soportada podría interaccionar con el BiPh_3 , por ejemplo. Ahora es necesario enfocar la atención en el mecanismo de reacción que tiene el organometal VTOP sobre el sustrato de silicio para conocer el estado de oxidación que tienen los átomos de V y sus posibles enlaces durante la síntesis.

La molécula de VTOP es un organometal que contiene un átomo de vanadio con un doble enlace a un átomo de oxígeno y 3 ligandos isopropóxidos (Figura 39). Esta molécula fue objeto de estudio para entender los complejos superficiales que puede formar sobre óxido de silicio.

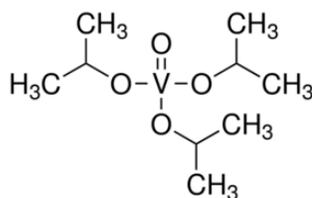


Figura 39. Molécula organometálica oxido triisopropóxido de vanadio (VTOP). Fórmula química: $\text{VO}(\text{OiPr})_3$.

De acuerdo a los estudios por Love et al., se concluyó que al utilizar la técnica de injerto químico de VTOP sobre óxido de silicio (silica) a temperatura ambiente se pueden obtener (principalmente) los complejos y ligandos que se observan en la Figura 40.

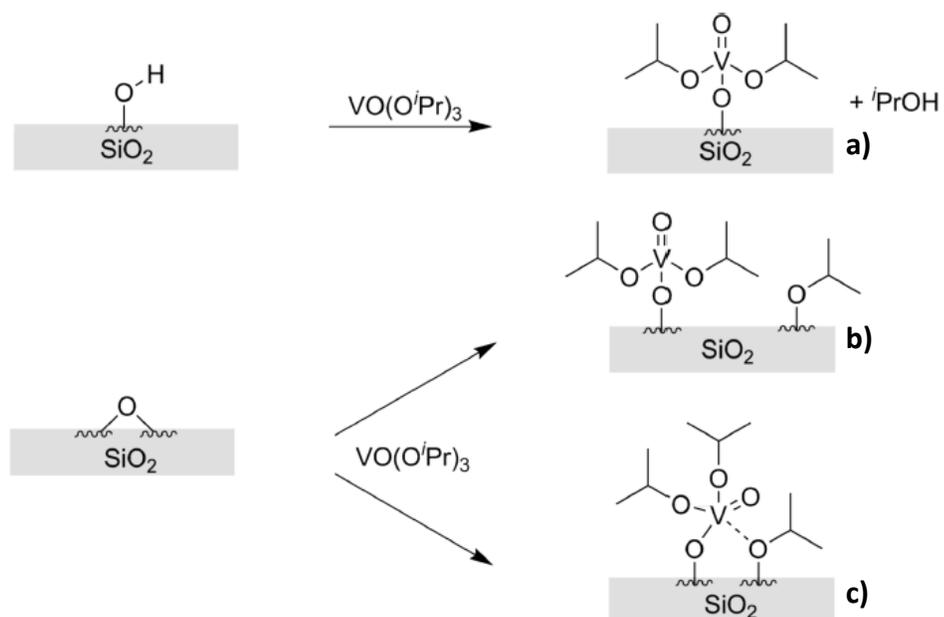


Figura 40. Reacciones posibles sobre sitios silanoles y siloxanos al ser expuestos al organometal $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$.

En dicho trabajo se señala que el organometal VTOP puede interaccionar con los grupos silanoles ($\text{Si}-\text{O}-\text{H}$) para formar el complejo $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ a la vez que se libera una molécula de alcohol isopropílico (Figura 40a). También es posible que el organometal interaccione con las terminales siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) para formar de nuevo el complejo $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ y una especie $\equiv\text{Si}-\text{O}^i\text{Pr}$ (Figura 40b) o, probablemente para formar un complejo bipodal ($\equiv\text{Si}-\text{O}$) $_2-\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ (Figura 40c) (Love et al. 2016). Por otro lado, Högerl et al. realizaron un estudio similar utilizando silica precalentada a 700°C ; los complejos propuestos en ese trabajo se pueden observar en la Figura 41 (Högerl et al. 2018).

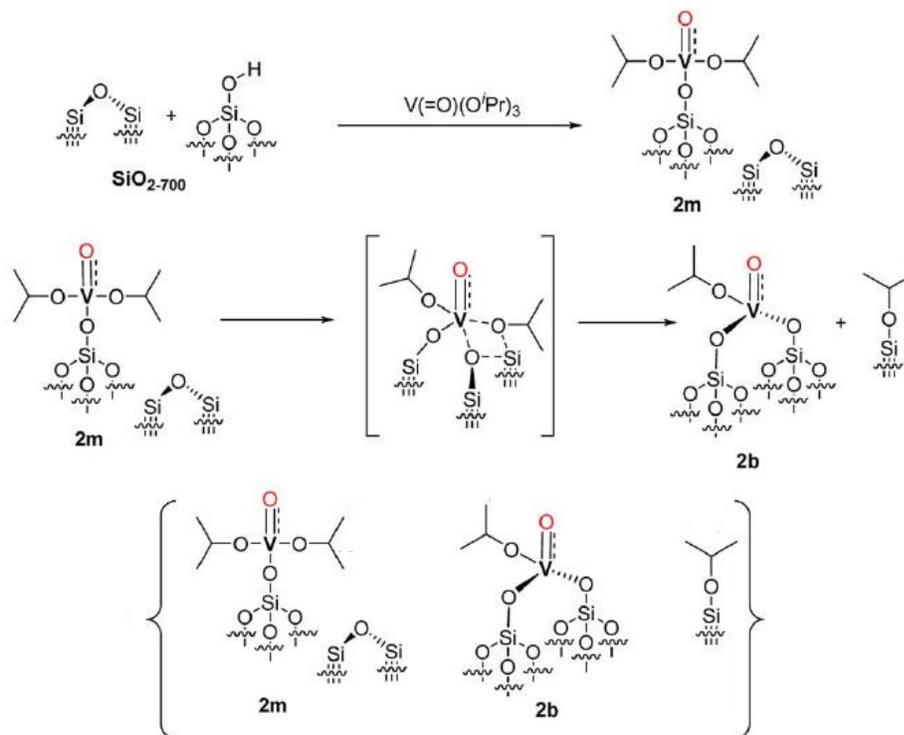


Figura 41. Complejos 2m y 2b propuestos por Hoger et al por reacción de VTOP sobre sitios silanoles y siloxanos.

En este último trabajo se determina el complejo monopodal 2m (igual al de la Figura 40a), sin embargo, también se determina un complejo bipodal 2b que se forma a partir de la interacción de 2m con un terminal siloxano. Como productos soportados se tienen los complejos 2m y 2b, así como terminales siloxano y un ligando isopropoxil. Se debe observar que en el trabajo de Love et al. se determinó el complejo $(\equiv\text{Si-O})_2\text{-VO(O'Pr)}_2$, en contra parte del complejo 2b por Hogerl et al. donde este último señala que solo sería posible obtener el complejo $(\equiv\text{Si-O})_2\text{-VO(O'Pr)}_2$ en silica que no está completamente deshidroxilada. Como punto importante, se menciona que el complejo 2b podría aparecer en menor proporción cuando el VTOP es injertado en fase gaseosa y no en un medio acuoso, lo cual se debe considerar durante la síntesis de vanadia por ALD.

En ambos trabajos se concluyen diferentes proporciones de complejos superficiales y estas dependen de las condiciones de síntesis y los grupos funcionales presentes en la silica. De la misma manera presentan resultados minuciosos sobre mecanismos de reacción paso a paso de los complejos de vanadio al ser sometidos a un tratamiento térmico, en donde ambos autores concluyen haber obtenido VO_4 soportado (como en la Figura 37a) al perder los ligandos de carbono del VTOP.

Al observar los complejos que se pueden formar en una superficie de silica por parte del VTOP, además de un contexto general de las propiedades catalíticas de la vanadia, se puede suponer que los enlaces V-O (soportado) y el enlace O-C₃H₇, así como los ligandos ≡Si-OⁱPr podrían jugar un papel importante como sitios activos para los precursores de Bi y Cu. Hay que considerar que se tiene la certeza de que dichos complejos únicamente se van a formar sobre la superficie del sustrato de silicio y la afinidad entre el VTOP y sustrato en el proceso ALD dependerá de los ligandos existentes. Después de la síntesis de la primera monocapa, los sitios activos para el correactante y precursor en turno serán totalmente distintos.

Con los resultados obtenidos es posible entender las vertientes y posibles aplicaciones que puede adquirir la vanadia depositada por ALD utilizando el precursor VTOP. Sin embargo, lo que hay que destacar es que se obtiene un V₂O₅ amorfo durante la síntesis por ALD. Esto es de suma importancia ya que se pueden aprovechar las propiedades catalíticas de dicho material para que interaccione directamente con los precursores Ph₃Bi y Cu(acac)₂ para formar BICUVOX.

Capítulo 5. Conclusiones

En este trabajo se lograron obtener películas delgadas de V_2O_5 amorfo sobre sustrato de silicio por la técnica de ALD, donde cabe resaltar la fabricación exitosa de un contenedor metálico para el equipo BENEQ TFS 200, sin el cual, la síntesis de la vanadia no sería posible.

La medición de espesores por Elipsometría permitieron determinar una tasa de crecimiento de 0.145 Å/ciclo alcanzando una saturación a partir de un tiempo de dosis del precursor VTOP de 50 ms. El cambio en el espesor óptico para las muestras TTA y TTN se puede deber al cambio estructural que sufrieron al someterse a sus respectivos tratamientos térmicos. La caracterización por XPS determinó la composición química elemental, identificando los picos característicos de V, O, C, Si, N y Ar donde, este último, se hizo presente después de realizar una erosión iónica sobre la superficie de la muestra en turno. La erosión iónica corroboró que las señales de C provenían de contaminación en la superficie, aunque también traía consigo una erosión preferencial que tenía como consecuencia un cambio en la estructura de la red cristalina en la superficie. El cambio en la estructura de la red se identificó a partir del cambio en el porcentaje atómico superficial y la determinación del estado de oxidación de forma cuantitativa y cualitativamente para las muestras VOX, TTA y TTN antes y después de la erosión iónica.

Después de realizar el tratamiento térmico en aire a 450° C, el V_2O_5 paso de ser amorfo a tener una estructura ortorrómbica la cual se identificó por XRD; mientras que, al realizar el tratamiento térmico en nitrógeno a la misma temperatura, se obtuvo una aparente mezcla de óxidos de vanadio con estado de oxidación menor a +5, concluyendo que es necesario llevar a cabo dicho tratamiento a una temperatura a 500° C para obtener VO_2 monoclinico.

Las constantes ópticas obtenidas, así como los BG directos e indirectos a partir de los modelos de Tauc-Lorentz elaborados, dan soporte a los resultados obtenidos por XPS y XRD; V_2O_5 amorfo para la muestra VOX, V_2O_5 ortorrómbico para la muestra TTA y una aparente mezcla de óxidos de vanadio para la muestra TTN. La caracterización por AFM expone superficies con pocas irregularidades para las muestras VOX y TTN, en contra parte con la muestra TTA, la cual presenta aglomeraciones que pudieron afectar en la determinación del espesor óptico por Elipsometría.

Con base en los resultados obtenidos, se hacen las siguientes observaciones para la síntesis de BICUVOX. De los óxidos de vanadio obtenidos en este trabajo, el V_2O_5 amorfo posiblemente sea el más conveniente

para ser utilizado en el crecimiento del cerámico BICUVOX. Esto último se debe a que el V_2O_5 amorfo posee propiedades catalíticas para quimisorber el precursor de Bi y/o Cu en turno.

Debido a las circunstancias en las que se realizó el presente trabajo (contingencia sanitaria por COVID19) no fue posible corroborar plenamente la hipótesis planteada, pero como trabajo futuro y al observar la estructura cristalina tipo “*sándwich*” de las fases Aurivillius, se propone utilizar *súper ciclos* ALD durante el crecimiento de BICUVOX aprovechando la naturaleza “capa por capa” que proporciona la técnica ALD. La intención de esta propuesta es crear laminados de óxidos metálicos de vanadio y bismuto creando así Vanadato de Bismuto al cual se le pueda dopar con átomos de cobre; todo esto controlado mediante pulsos alternados de VTOP y los precursores de Bi y Cu a elección. Sin embargo, no existe una metodología para depositar BICUVOX por la técnica de ALD. Desarrollar una metodología para crecer películas delgadas de BICUVOX es de gran importancia ya que se puede tener un control del laminado en las fases Aurivillius y del espesor de la película, el cual influye directamente con la resistencia iónica del oxígeno y, por ende, con la conductividad. Como ya se mencionó en secciones previas, en este trabajo, más que un estudio sobre la vanadia depositada por la técnica de ALD utilizando el precursor VTOP, debe considerarse como un punto de partida para lograr sintetizar el cerámico BICUVOX por ALD con potencial aplicación en BES y BESP, el cual no se ha reportado antes en la literatura. Se espera que, durante la lectura de este texto, el lector comprenda la complejidad de sintetizar óxidos complejos por ALD y que alcanzar el cerámico BICUVOX por ALD, representa un gran reto con un gran beneficio.

Literatura citada

- A. Z. Moshfegh, and A. Ignatiev. (1991). Formation and characterization of thin film vanadium oxides: auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, x-ray diffraction, scanning electron microscopy, and optical reflectance studies. *Thin* 198: 251–68.
- Abraham, F., Boivin, J. C., Mairesse, G., and Nowogrocki, G. (1990). The bimevox series: A new family of high performances oxide ion conductors. *Solid State Ionics*, 41, 934–37. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90157-M](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90157-M)
- Aetukuri, N. B., Gray, A. X., Drouard, M., Cossale, M., Gao, Li., Reid, A. H., Kukreja, R., Ohldag, H., Jenkins, C. A., Arenholz, E., Roche, K. P., Dürr, H. A., Samant, M. G., and Parkin, S. S. P. (2013). Control of the Metal-Insulator Transition in Vanadium Dioxide by Modifying Orbital Occupancy. *Nature Physics* 9 (10): 661–66. <https://doi.org/10.1038/nphys2733>.
- Allendford, M. and Bernard, C. (1997). Electrochemical Society. High Temperature Materials Division, Electrochemical Society. Dielectric Science, and Technology Division. *Chemical Vapor Deposition: Proceedings of the Fourteenth International Conference and EUROCVD-11*. Electrochemical Society. Electrochemical Society. Consultado el 25 de mayo de 2020. <https://books.google.com.mx/books?id=1sDZ-1-y1zUC>.
- Alnes, M. E., Monakhov, E., Fjellvåg, H, and Nilsen, O. (2012). Atomic Layer Deposition of Copper Oxide Using Copper(II) Acetylacetonate and Ozone. *Chemical Vapor Deposition* 18 (4–6): 173–78. <https://doi.org/10.1002/cvde.201106959>.
- Badot, J. C., Mantoux, A., Baffier, N., Dubrunfaut, O. and Lincot, D. (2004). Electrical Properties of V₂O₅ Thin Films Obtained by Atomic Layer Deposition (ALD). *Journal of Material Chemistry*, 14 (23), 3411–3415.
- Benmoussa, M., A. Outzourhit, Bennouna. A, and E.L. Ameziane. (2005). Optical Constants and Electrochromic Properties of Sol-Gel V₂O₅ Thin Films. *J. Phys. IVFrance*, 123, 41–45. <https://doi.org/10.1051/jp4:2005123006> Optical.
- Blanquart, T., Niinistö, J., Gavagnin, M., Longo, V., Heikkilä, H., Puukilainen, E., Pallem, V. R., Dussarrat, C., Ritala, M., and Leskelä, M. (2013). Atomic Layer Deposition and Characterization of Vanadium Oxide Thin Films. *RSC Advances*, 3(4), 1179–85. <https://doi.org/10.1039/c2ra22820c>.
- Blanquart, T., Niinistö, J., Ritala, M., and Leskelä, M. (2014). Atomic Layer Deposition of Groups 4 and 5 Transition Metal Oxide Thin Films: Focus on Heteroleptic Precursors. *Chemical Vapor Deposition*, 20 (7–9), 189–208. <https://doi.org/10.1002/cvde.201400055>.
- Bradley, D.C., R.C. Mehrotra, I.P. Rothwell, and A. Singh. (2001). *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-012124140-7/50002-5>.
- Bruce, Peter G. (1995). *Solid State Electrochemistry*. *Solid State Electrochemistry*. Vol. 1.
- Cambio Climático. (2018). Consultado el 15 de octubre del 2019, de <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/climate-change/index.html>.
- Carlsson, J. O., and Martin, P. M. (2010). Chemical Vapor Deposition. *Handbook of Deposition Technologies*

for *Films and Coatings*, 314–63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7>.

- Carrero, C. A., Schloegl, R., Wachs, I. E. and Schomaecker, R. (2014). Critical Literature Review of the Kinetics for the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Well-Defined Supported Vanadium Oxide Catalysts. *ACS Catal*, 4(10), 3357–80. <https://doi.org/10.1021/cs5003417>.
- Chen, X., Pomerantseva, E., Gregorczyk, K., Ghodssi, R., and Rubloff, G. (2013). Cathodic ALD V₂O₅ Thin Films for High-Rate Electrochemical Energy Storage. *RSC Advances*, 3(13), 4294–4302. <https://doi.org/10.1039/c3ra23031g>.
- Cho, G. Y., Lee, Y., Yu, W., An, J., and Cha, S. (2019). Optimization of Y₂O₃ Dopant Concentration of Yttria Stabilized Zirconia Thin Film Electrolyte Prepared by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition for High Performance Thin Film Solid Oxide Fuel Cells. *Energy*, 173, 436–42. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.124>.
- CO₂ Emissions Statistics. (2018). Consultado el 18 de noviembre de 2018, de: <https://www.iea.org/statistics/co2emissions/>.
- Coles-Aldridge, A. V., and Baker, R. T. (2018). Ionic Conductivity in Multiply Substituted Ceria-Based Electrolytes. *Solid State Ionics*, 316, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.013>.
- Correia, J. H. (2013). *Solid-State Thin-Film Lithium Batteries for Integration in Microsystems*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-25414-7>.
- Coulston, G. W., Thompson, E. A., and Herron, N. (1996). Characterization of VPO Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 163(1), 122–29. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0311>.
- Demeter, M., Neumann, M., and Reichelt, W. (2000). Mixed-Valence Vanadium Oxides Studied by XPS. *Surface Science*, 454(1), 41–44. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00111-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00111-4).
- Dera, P., Lazarz, J. D., Prakapenka, V. B., Barkley, M., and Downs, R. T. (2011). New insights into the high-pressure polymorphism of SiO₂ cristobalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 38(7), 517–529. <https://doi.org/10.1007/s00269-011-0424-5>
- Dirican, M., Yan, C., Zhu, P., and Zhang, X. (2019). Composite Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 136, 27–46. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.10.004>.
- Dudney, N. J. (2008). Thin Film Micro-Batteries. *Electrochemical Society Interface*, 17(3), 44–48.
- Elder, R., Cumming, D., and Mogensen, M. B. (2014). High Temperature Electrolysis. *Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle: First Edition*, 183–209. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62746-9.00011-6>.
- Electricity Statistics. (2018). Consultado el 18 de octubre de 2018, de: <https://www.iea.org/statistics/electricity/#>.
- Foll, H. (2019). Defects in Crystals. 2019. Consultado el 16 de junio de 2019, de: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html.
- Fricke, J. (2007). The World of Batteries. *Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien*, 27.

- Gagaoudakis, E., Kortidis, I., Michail, G., Tsagaraki, G., Binas, V., Kiriakidis, G., and Aperathitis, E. (2016). Study of Low Temperature Rf-Sputtered Mg-Doped Vanadium Dioxide Thermochromic Films Deposited on Low-Emissivity Substrates. *Thin Solid Films*, 601, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.007>.
- Gakis, G. P., Vergnes, H., Scheid, E., Vahlas, C., Boudouvis, A. G., and Causat, B. (2019). Detailed Investigation of the Surface Mechanisms and Their Interplay with Transport Phenomena in Alumina Atomic Layer Deposition from TMA and Water. *Chemical Engineering Science*, 195, 399–412. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.09.037>.
- George, S. M. (2010). Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, 110(1), 111–31. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>.
- Goodenough, J. B., and Kim, Y. (2010). Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Material*, 22(3), 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- Greenwood, N.N, and Earnshaw, A. (1997). 22 - Vanadium, Niobium and Tantalum. *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Second Edition, 976–1001. Oxford: Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50028-6>.
- Guerrero-Pérez, M. O. (2017). Supported, Bulk and Bulk-Supported Vanadium Oxide Catalysts: A Short Review with an Historical Perspective. *Catalysis Today*, 285, 226–33. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.037>.
- Haase, R., and Lenz, A. (1976). Procces for the manufacture of vananadyl alcoholates, issued 1976.
- Hazen, R. M., Finger, L. W., Hemley, R. J., and Mao, H. K. (1989). High-pressure crystal chemistry and amorphization of α -quartz. *Solid State Communications*, 72(5), 507–511. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(89\)90607-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90607-8)
- Högerl, M. P., Goh, L. M. S., Abou-Hamad, E., Barman, S., Dachwald, O., Pasha, F. A., Pelletier, J., Köhler, K., D'Elia, V., Cavallo, L., and Basset, J. (2018). SOMC Grafting of Vanadium Oxytriisopropoxide (VO(O:IPr)₃) on Dehydroxylated Silica; Analysis of Surface Complexes and Thermal Restructuring Mechanism. *RSC Advances*, 8(37). <https://doi.org/10.1039/c8ra02419g>.
- Honorato, R., Honorato, D., Tramontin, M., and Raymundo, M. (2014). Compatibility Analyses of BICUVOX.10 as a Cathode in Yttria-Stabilized Zirconia Electrolytes for Usage in Solid Oxide Fuel Cells. *Materials Research*, 17(5), 1173–79.
- Is Lithium-Ion the Ideal Battery?. 2010. Consultado el 10 de noviembre de 2020, de: https://batteryuniversity.com/learn/archive/is_lithium_ion_the_ideal_battery.
- Jaiswal, N., Tanwar, K., Suman, R., Kumar, D., Uppadhya, S., and Parkash, O. (2019). A Brief Review on Ceria Based Solid Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 984–1005. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.015>.
- Jee, Y., Cho, G. Y., An, J., Kim, H. R., Son, W. J., Lee, J. H., Prinz, F. B., Lee, M. H., and Cha, S. W. (2014). High Performance Bi-Layered Electrolytes via Atomic Layer Deposition for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 253, 114–22. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.001>.
- Jiang, M., Li, Y., Li, S., Zhou, H., Cao, X., Bao, S., Gao, Y., Luo, H., and Jin, P. (2014). Room Temperature

- Optical Constants and Band Gap Evolution of Phase Pure M1-VO₂ Thin Films Deposited at Different Oxygen Partial Pressures by Reactive Magnetron Sputtering. *Journal of Nanomaterials*, 2014: 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/183954>.
- Jibo, W., Baofeng, J. I., Xuefeng, Z., Cong, Y., and Yang, W. (2009). Effects of Synthesis Methods of BICUVOX. 10 Membranes on Oxygen Permeation at Moderate Temperatures. *Chinese Journal of Catalysis*, 30(9), 926–32. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(08\)60131-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60131-X).
- Jones, K. S., Rudawski, N. G., Oladeji, I., Pitts, R., and Fox, R. (2012). ChemInform Abstract: The State of Solid-State Batteries. *ChemInform*, 43(47). <https://doi.org/10.1002/chin.201247219>.
- Kang, M., Kim, S. W., Hwang, Y., Um, Y., and Ryu, J. W. (2013). Temperature Dependence of the Interband Transition in a V₂O₅ Film. *AIP Advances*, 3(5), 0–10. <https://doi.org/10.1063/1.4808021>.
- Kasemchainan, J., and Bruce, P. G. (2018). All-Solid-State Batteries and Their Remaining Challenges. *Johnson Matthey Technology Review*, 62(2), 177–80. <https://doi.org/10.1595/205651318X696747>.
- Kendall, K. R., Navas, C., Thomas, J. K., and Loye, H. C. (1996). Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases. *Chemistry of Materials*, 8(3), 642–49. <https://doi.org/10.1021/cm9503083>.
- Ketelaar, J. A. A. (1936). *Chemisch Weekblad*, 33, 51–57.
- Kilner, J. A., Druce, J., and Ishihara, T. (2015). *Electrolytes. High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications: Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410453-2.00004-X>.
- Kim, H., Lee, M. Y., Kim, S. H., Bae, S. I., Ko, K. Y., Kim, H., Kwon, K. W., Hwang, J. H., and Lee, D. J. (2015). Highly-Conformal p-Type Copper(I) Oxide (Cu₂O) Thin Films by Atomic Layer Deposition Using a Fluorine-Free Amino-Alkoxide Precursor. *Applied Surface Science*, 349, 673–82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.062>.
- Kim, J. G., Son, B., Mukherjee, S., Schuppert, N., Bates, A., Kwon, O., Choi, M. J., Chung, H. Y., and Park, S. (2015). A Review of Lithium and Non-Lithium Based Solid State Batteries. *Journal of Power Sources*, 282, 299–322. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.054>.
- Knoops, H. C.M., Potts, S. E., Bol, A. A., and Kessels, W. M. M. (2014). Atomic Layer Deposition. In *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy: Second Edition*, Second Edi, 3, 1101–34. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00027-5>.
- Kurek, P., Dygas, J. R., and Breiter, M. W. (1994). Impedance measurements on single crystals of the oxygen ion conductor BICUVOX. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 378, 77–83. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)87058-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87058-6).
- Langeslay, R. R., Kaphan, D. M., Marshall, C. L., Stair, P. C., Sattelberger, A. P., and Delferro, M. (2018). Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective. Review-article. *Chemical Reviews*, 119(4), 2128–91. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00245>.
- Leskelä, M., and Ritala, M. (2002). Atomic Layer Deposition (ALD): From Precursors to Thin Film Structures. *Thin Solid Films*, 409(1), 138–46. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7).
- Letcher, T. M. (2014). Introduction with a Focus Dioxide and Climate Change. *Future Energy*. Elsevier Ltd,

3-19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099424-6.00001-6>.

- Liang, X., Tan, F. Wei, F., and Du, J. (2019). Research Progress of All Solid-State Thin Film Lithium Battery. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 218(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/218/1/012138>.
- Linden, D., Reddy T. B. (2001). *Handbook of batteries McGraw-Hill Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. McGraw-Hill*.
- Liu, C., Neale, Z. g., and Cao, G. (2016). Understanding Electrochemical Potentials of Cathode Materials in Rechargeable Batteries. *Materials Today*, 19(2), 109–23. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>.
- Liu, H., Nakamura, R. and Nakato, Y. (2005). Bismuth-Copper Vanadate BiCu₂VO₆ as a Novel Photocatalyst for Efficient Visible-Light-Driven Oxygen Evolution. *ChemPhysChem*, 6(12), 2499–2502. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500278>.
- Livage, J., Henry, M. and Sanchez, C. (1988). Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18(4), 259–341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2).
- Love, A. M., Carrero, C. A., Chieragato, A., Grant, J. T., Conrad, S., Verel, R., and Hermans, I. (2016). Elucidation of Anchoring and Restructuring Steps during Synthesis of Silica-Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Chemistry of Materials*, 28(15), 5495–5504. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02118>.
- Singh, B., Ghosh, S., Aich, S., and Roy, B. (2017). Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review. In *Journal of Power Sources*, 339, 103–135. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.019>
- Lucia, Saint. 2017. World Population 2017 Population, 1–2.
- Mallick, B. C., Hsieh, C., Yin, K., Gandomi, Y. A., and Huang, K. (2019). Review—On Atomic Layer Deposition: Current Progress and Future Challenges. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 8(4), N55–78. <https://doi.org/10.1149/2.0201903jss>.
- Martin, G., Rentsch, L., Höck, M., and Bertau, M. (2020). Lithium Market Research – Global Supply, Future Demand and Price Development. *Energy Storage Materials*, 171–79. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>.
- Mauger, A., Julien, C. M., Goodenough, J. B., and Zaghbi, K. (2020). Tribute to Michel Armand: From Rocking Chair – Li-Ion to Solid-State Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(7). <https://doi.org/10.1149/2.0072007jes>.
- Mehrotra, R. C., and Singh, A. (1996). Chemistry of Oxo-Alkoxides of Metals. *Chem. Soc. Rev*, 25, 1-13. <https://doi.org/10.1039/CS9962500001>.
- Mei, W., Chen, H., Sun, J., and Wang, Q. (2019). The Effect of Electrode Design Parameters on Battery Performance and Optimization of Electrode Thickness Based on the Electrochemical-Thermal Coupling Model. *Sustainable Energy and Fuels*, 3(1), 148–65. <https://doi.org/10.1039/c8se00503f>.
- Mendialdua, J., Casanova, R., and Barbaux, Y. (1995). XPS Studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 71(3), 249–61.

2048(94)02291-7.

- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., and Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Edited by Jill Chastain. Perkin-Elmer Corporation.
- Muneshwar, T., and Cadien, K. (2018). Surface Reaction Kinetics in Atomic Layer Deposition: An Analytical Model and Experiments. *Journal of Applied Physics*, 124(9). <https://doi.org/10.1063/1.5044456>.
- O'Hanlon, S., Glynn, C and O'Dwyer, C. (2016). Effect of Annealing on the Development of Fully Transparent Ternary V-O-Na-Si Mixed Metal Oxide Thin Films from Polymer-Assisted Dip-Coated V₂O₅. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(1), 3100–3106. <https://doi.org/10.1149/2.0141601jss>.
- Olivera, R., Fuentes, M. E., Espinosa, F., García, M., Macías, E., Durán, A., Siqueiros, J., and Fuentes, L. (2007). Why Ferroelectricity? Synchrotron Radiation and Ab Initio Answers. *Revista Mexicana de Física*, 53 (3), 113–17.
- Østreg, E., Nilsen, O., and Fjellvåg, H. (2012). Optical Properties of Vanadium Pentoxide Deposited by ALD. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(36), 19444–50. <https://doi.org/10.1021/jp304521k>.
- Parker, J. C., Lam, D. J., Xu, Y. N., and Ching, W. Y. (1990). Optical Properties of Vanadium Pentoxide Determined from Ellipsometry and Band-Structure Calculations. *Physical Review B*, 42(8), 5289–93. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.5289>.
- Patil, A., Patil, V., Choi, J., Kim, J., and Yoon, S. (2017). Solid Electrolytes for Rechargeable Thin Film Lithium Batteries: A Review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(1), 29–71. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12699>.
- Perin, G., Gadea, C., Rosa, M., Sanna, S., Xu, Y., Kiebach, R., Glisenti, A., and Esposito, V. (2019). Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}/Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.92} Nanocomposite Thin Films for Low Temperature Ionic Conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 132, 162–71. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.04.019>.
- Prasad, V. P., Bahlawane, N., Mattelaer, F., Rampelberg, G., Detavernier, C., Fang, L., Jiang, Y., Martens, K., Parkin, I. P., and Papakonstantinou, I. (2019). Atomic Layer Deposition of Vanadium Oxides: Process and Application Review. *Materials Today Chemistry*, 12, 396–423. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.03.004>.
- Prasad, V. P., Dey, B., Bulou, S., Schenk, T., and Bahlawane, N. (2019). Study of VO₂ Thin Film Synthesis by Atomic Layer Deposition. *Materials Today Chemistry*, 12, 332–42. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.03.005>.
- Priebsch, W., and Rehder, D. (1990). Oxovanadium Alkoxides: Structure, Reactivity, and 51V NMR Characteristics. Crystal and Molecular Structures of VO(OCH₂CH₂Cl)₃ and VOCl₂(THF)₂H₂O. *Inorganic Chemistry*, 29(16), 3013–19. <https://doi.org/10.1021/ic00341a032>.
- Putkonen, M., and Niinistö, L. (2005). Organometallic Precursors for Atomic Layer Deposition. *Precursor Chemistry of Advanced Materials*, 125–45. <https://doi.org/10.1007/b136145>.
- Santos, R., Loureiro, J., Nogueira, A., Elangovan, E., Pinto, J. V., Veiga, J. P., Busani, T., Fortunato, E., Martins, R., and Ferreira, I. (2013). Thermoelectric Properties of V₂O₅ Thin Films Deposited by Thermal Evaporation. *Applied Surface Science*, 282, 590–94.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.016>.

- Sawatzky, G. A., and Post, D. (1979). X-Ray Photoelectron and Auger Spectroscopy. Study of Some Vanadium Oxides. *Physical Review B*, 20(4), 1546–55. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.1546>.
- Scherzer, B. M. U. (1983). *Sputtering by Particle Bombardment II. Topics in Applied Physics*. Vol. 52. <https://doi.org/10.1007/3-540-12593-0>.
- Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin, G. B., and Gryse, R. D. (2006). An XPS Study on the Surface Reduction of V₂O₅(0 0 1) Induced by Ar⁺ Ion Bombardment. *Surface Science*, 600(17), 3512–17. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.07.006>.
- Singh, B., Ghosh, S., Aich, S., and Roy, B. (2017). Low Temperature Solid Oxide Electrolytes (LT-SOE): A Review. *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.019>.
- Song, G. Y., Oh, C., Sinha, S., Son, J., and Heo, J. (2017). Facile Phase Control of Multi-Valent Vanadium Oxide Thin Films (V₂O₅ and VO₂) by Atomic Layer Deposition and Post-Deposition Annealing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (28), 23909-17. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03398>.
- Stefik, M. (2016). Atomic Layer Deposition of Bismuth Vanadates for Solar Energy Materials. *ChemSusChem*, 9(13), 1727–35. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600457>.
- Stringfellow, G. B. (1999). *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*. 2nd ed. United States of America.
- Sunandana, C. S. (2015). *Introduction to Solid State Ionics. Introduction to Solid State Ionics*. First Edition. <https://doi.org/10.1201/b19496>.
- Takada, K. (2018). Progress in Solid Electrolytes Toward Realizing Solid-State Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, 394, 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.003>.
- Tauc, J., Grigorovici, R., and Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physical Status Solidi (B)*, 15(2), 627–37. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- Tharumalingam, E., Dusseault, M. B., and Fraser, R. (2019). Study of Energy Storage Systems and Environmental Challenges of Batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 104, 192–208. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.023>.
- Theo, S. (2017). Carbon Dioxide Levels Rose at Record Pace for 2nd Straight Year. Consultado el 15 de julio de 2018. <https://www.noaa.gov/news/carbon-dioxide-levels-rose-at-record-pace-for-2nd-straight-year>.
- Tuller, H. L. (1994). *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization The Kluwer International Series in Engineering and Computer Science Series Editor. Springer Science+Business Media, Llc*. <https://doi.org/10.1007/9781461527046>.
- Turova, N. Y., Turevskaya, E. P., Kessler, V. G., and Yanovskaya, M. I. (2002). *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Kluwer Academic. <https://doi.org/10.1007/b113856>.
- Ulusoy, S., Gulen, S., Aygun, G., Ozyuzer, L., and Ozdemir, M. (2018). Characterization of Thin Film Li_{0.5}La_{0.5}Ti_{1-x}Al_xO₃ Electrolyte for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics*, 324, 226–32. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.005>.

- Vereecken, P. (2016). Solid-State Batteries for Sensors, Electric Cars and the Grid. *Renewable Energy World*. Consultado el 29 de junio de 2020. <https://www.renewableenergyworld.com/2016/07/27/solid-state-batteries-for-sensors-electric-cars-and-the-grid/#gref>.
- Viezicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., and Birnie, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 252(8), 1700–1710. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>.
- Wachs, I. E. (2013). Catalysis Science of Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Dalton Transactions*. <https://doi.org/10.1039/c3dt50692d>.
- Waltenburg, H. N., and Yates, J. T. (1995). Surface Chemistry of Silicon. *Chemical Reviews*, 95(5), 1589–1673. <https://doi.org/10.1021/cr00037a600>.
- Wan, C., Zhang, Z., Woolf, D., Hessel, C. M., Rensberg, J., Hensley, J. M., Xiao, Y. et al. 2019. On the Optical Properties of Thin-Film Vanadium Dioxide from the Visible to the Far Infrared. *Annalen Der Physik*, 531(10), 1–7. <https://doi.org/10.1002/andp.201900188>.
- Wan, M., Xiong, M., Li, N., Liu, B., Wang, S., Ching, W. Y., and Zhao, X. (2017). Observation of Reduced Phase Transition Temperature in N-Doped Thermochromic Film of Monoclinic VO₂. *Applied Surface Science*, 410, 363–72. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.138>.
- Wang, S., Asare, K., Mai, L., Ke, Y., Zhou, Y., and Hu, P. (2020). Vanadium Dioxide for Energy Conservation and Energy Storage Applications: Synthesis and Performance Improvement. *Applied Energy*, 211, 200–217. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.039>.
- Wu, Z., Xie, Z., Yoshida, A., Wang, Z., Hao, Z., Abudula, A., and Guan, G. (2019). Utmost Limits of Various Solid Electrolytes in All-Solid-State Lithium Batteries: A Critical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109, 367–85. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.035>.
- Zhang, C., Wei, Y., Cao, P., and Lin, M. (2018). Energy Storage System: Current Studies on Batteries and Power Condition System. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3091–3106. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.030>.
- Zhang, Z., Zuo, F., Wan, C., Dutta, A., Kim, J., Rensberg, J., Nawrodt, R. et al. (2017). Evolution of Metallicity in Vanadium Dioxide by Creation of Oxygen Vacancies, 1–13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.034008>.
- Zschornak, M., Meutzner, F., Lück, J., Latz, A., Leisegang, T., Hanzig, J., Nentwich, M., Zosel, J., and Balbuena, P. B. (2019). Fundamental Principles of Battery Design. *Physical Sciences Reviews*, 3(11), 1–14. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0111>.

Anexo A. Diseño y fabricación de contenedor metálico

En la Tabla 7 se presenta la lista de materiales empleados para la fabricación. Algunas de estas piezas fueron adquiridas por las empresas Sagelok y Kurt. J. Lesker, mientras que otras a través de proveedores locales.

Tabla 7. Piezas y materiales para la fabricación de contenedor metálico.

Pieza	Número de orden/pieza	Cantidad
Vaso de acero inoxidable con brida rotatable	HN-C717-152	1
Tapa brida de acero inoxidable con hoyos pasados	DN100CF	1
Oring de cobre	---	1
Bodies Bulkhead Connector H Type VCR	6VL-4HVCR-61-6TB7	3
316L VAR Welded VCR Face Seal Fitting, Female x Male Elbow, 1/4 in. Female WVCR x 1/4 in. Male WVCR (Codo VCR)	6LV-4-WVCR-9-FM	2
Cap with Lanyard (Tapón)	SS-4-VCR-CP-BP	1
Placa de Aluminio 7"x7"x0.19"	---	1
Stainless Steel Bellows Sealed Valve, Gasketed, PCTFE Stem Tip, 1/4 in. Female Swagelok VCR Face Seal Fitting, SC-11 Cleaned (Válvula manual)	SS-4BK-V51	2
Codo largo VCR	(Falta número de parte)	1
Gasket Side Load Retainer	4-VCR-2-ZC-VS	6
Tornillo de acero inoxidable cabeza hexagonal. Largo 2.34", diámetro 0.309", rosca 1.25	---	16
Rosca de acero inoxidable rosca 1.25	---	16

Para la fabricación del contenedor metálico, algunas de las piezas de la Tabla 7 fueron maquinadas y soldadas en los talleres de maquinado de metales del CICESE y el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN). A la tapa brida se le hicieron 3 hoyos con caja de acuerdo a las dimensiones de la Figura 42.

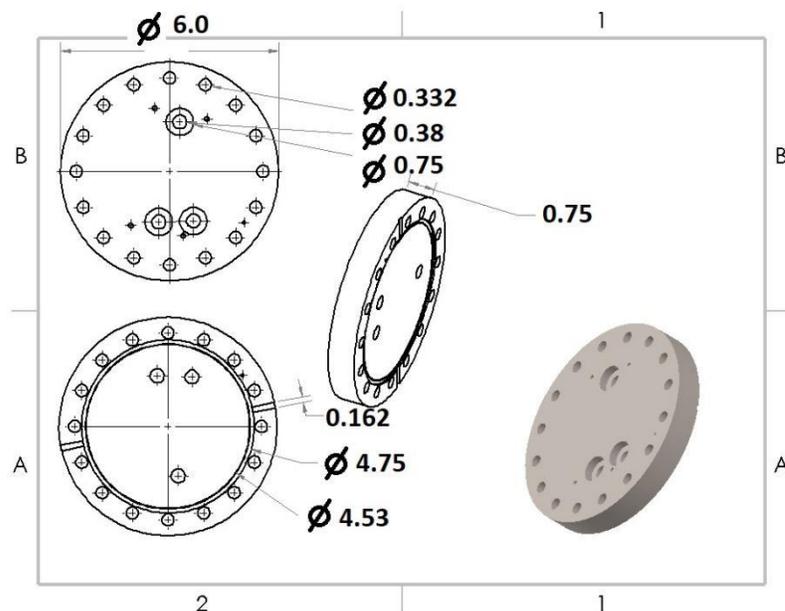


Figura 42. Dimensiones de la tapa brida. Se realizaron 3 hoyos con un diámetro de 0.75 pulgadas. Todas las dimensiones se encuentran en pulgadas.

Posteriormente se soldó una pieza Bodie Bulkhead en cada uno de los hoyos siguiendo el proceso Tic para alto vacío, los cuales sirven para conectar el tapón y codos VCR (Figura 43).

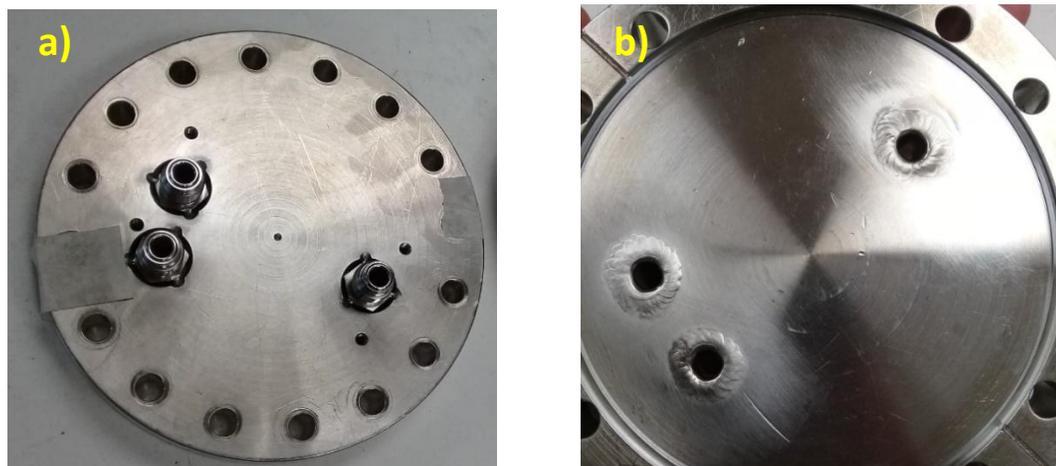


Figura 43. Piezas Bodies Bulkhead soldadas a la tapa brida. Vista superior a), e inferior b).

La base de aluminio (Figura 44), la cual sirve para dar rigidez a todo el contenedor, fue fabricada a través de una maquina CNC (computer numerical control) con base a un diseño realizado por SolidWorks.

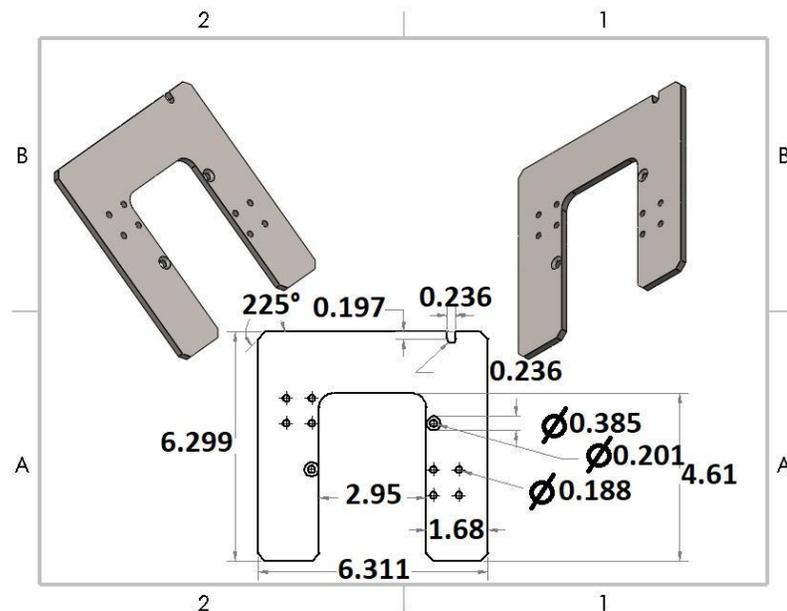


Figura 44. Base de aluminio fabricada por CNC. Las dimensiones están dadas en pulgadas.

Después del proceso de maquinado, se procedió a ensamblar todas las piezas hasta llegar al contenedor de la Figura 45, cabe mencionar que el oring de cobre sirve como sello entre el vaso de acero inoxidable y la tapa brida; de la misma manera, los gaskets con las conexiones VCR.

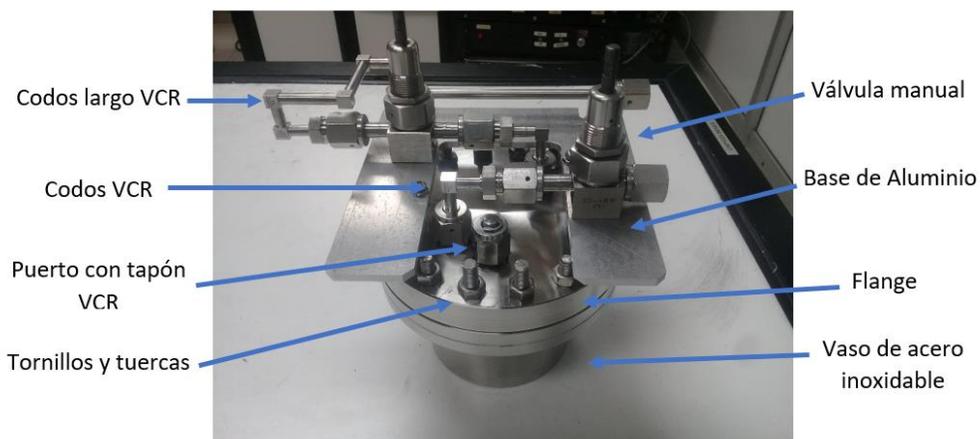


Figura 45. Contenedor fabricado en taller de maquinado de metales para el precursor VTOP.

Para verificar que el contenedor no tuviera ningún tipo de fuga, se realizaron pruebas de vacío siguiendo el esquema de la Figura 46. El contenedor se conectó en línea a una bomba mecánica y con 2 sensores de presión a sus extremos. Después de realizar vacío durante 12 horas., se le suministro acetona a cada una de las uniones pieza-pieza en el contenedor, así como en las soldaduras para observar si existía algún cambio en la presión. Después de suministrar la acetona, la válvula manual 1 se cerró (dejando la válvula manual 2 abierta) y se apagó la bomba mecánica para monitorear el sostenimiento del vacío en el contenedor.

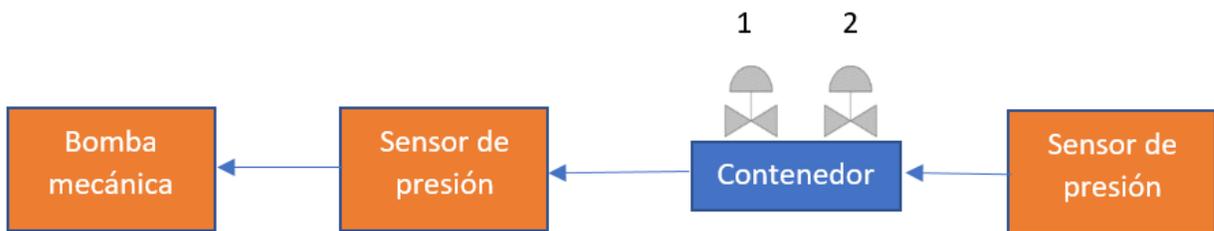


Figura 46. Esquema que representa el montaje para realizar pruebas de vacío en el contenedor fabricado.

En la Tabla 8 se muestra la evolución de la presión base (0.53 Pa) en el interior del contenedor al estar aislada de la bomba mecánica.

Tabla 8. Presión en el interior del contenedor en función del tiempo.

Tiempo (h)	0	1	2	3
Presión (Pa)	0.53	1.2	1.73	2.13

Se puede observar un aumento en la presión como consecuencia de la posible desorción de grasa y humedad en las paredes internas del contenedor. La diferencia de presiones entre cada intervalo de hora comienza a ser menor gradualmente, lo cual significa que la presión llegará un punto de estabilización. Después de haber almacenado el precursor VTOP en el contenedor de acuerdo a lo mencionado en la Metodología, dicho contenedor se instaló en la fuente caliente correspondiente en el equipo BENEQ TFS 200 (Figura 47).



Figura 47. Contenedor instalado en una fuente caliente del equipo BENEQ TFS 200. Las flechas naranjas indican la dirección del gas de arrastre.

Las flechas naranjas (Figura 47) indican la dirección del flujo de nitrógeno que sirvió como gas de arrastre para el vapor de VTOP generado en el contenedor. En la Figura 48 se muestran 2 imágenes del ensamble creado por SolidWorks. El ensamble, en su vista lateral (izquierda) y vista isométrica (derecha), se encuentra de forma explotada para una mejor visualización de las piezas involucradas. El diseño de algunas piezas (válvulas manuales, codos, puertos y tapones VCR) se descargaron directamente de la página de Swagelog, mientras que el resto de ellas fueron diseñadas en este trabajo. Este ensamble fue diseñado en SolidWorks con el propósito de replicar más contenedores con la ayuda del equipo CNC en un futuro cercano.

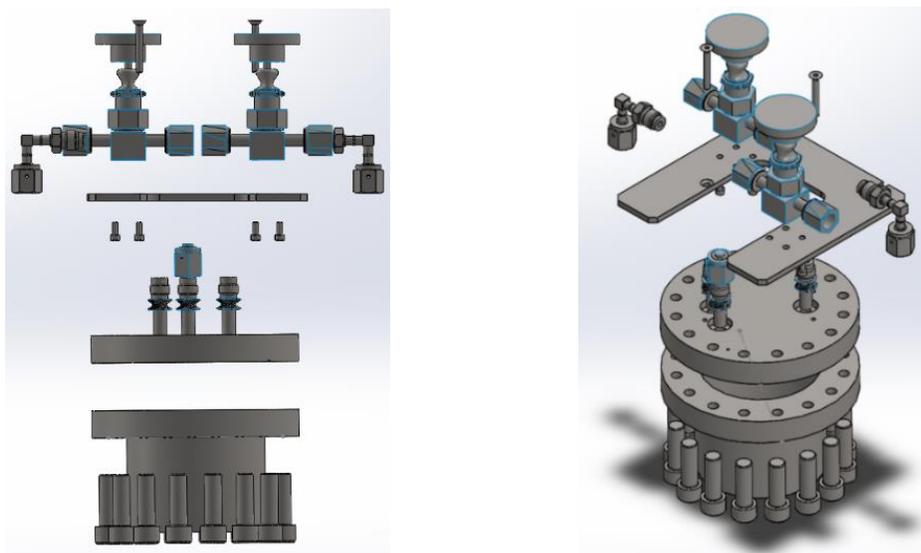


Figura 48. Ensamblaje del contenedor fabricado diseñado por SolidWorks.

Anexo B. Tabulación de porcentaje atómico superficial por XPS

Tabla 9. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra VOX sin erosión iónica.

Señal	Posición	FWHM	Área	Factor de sensibilidad	% atómico	Asignado a	
O-1s	531.2	2.36	15908	0.711	19.568	O-C	
	530	1.56	33995		41.816	O-V	
V	2p _{3/2}	516.89	2.15	38649	1.912	17.678	V-O
	2p _{1/2}	524.18	2.75	14981		---	
	2p	520.5	4.22	6166		---	
C-1s	284.11	1.44	3325	0.296	9.824	C-C	
	285.47	2.31	2591		7.655	C-N	
	288.18	2.2	1170		3.456	C-O/N	
N-1s	400.85	4.1	24786	0.477	---	Matriz org.	

Tabla 10. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra VOX con erosión iónica.

Señal	Posición	FWHM	Área	Factor de sensibilidad	% atómico	Asignado a	
O-1s	531.24	2.05	15955	0.711	18.721	O-C	
	530.26	1.43	39873		46.785	O-V	
V	2p _{3/2}	515.3	2.96	71759	1.912	31.310	V-O
	2p _{1/2}	522.8	4.21	37959		---	
	2p	517.58	2.81	18030		---	
C-1s	284.42	1.55	140	0.296	0.394	C-C	
C-1s	288.11	8.97	989		2.787	C-O	
N-1s	397.37	4.75	2826	0.477	---	Nitruro	
Ar-2p	242.62	3.97	19345	1.011	---	En grafito	

Tabla 11. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra TTA sin erosión iónica.

Señal	Posición	FWHM	Área	Factor de sensibilidad	% atómico	Asignado a
O-1s	531.81	3.19	13916	0.711	16.939	O-C
	529.87	1.56	42835		52.142	O-V
V	2p _{3/2}	517.05	38091	1.912	17.242	V-O
	2p _{1/2}	524.4	16423		---	
	2p	519.23	14755		---	
C-1s	287.03	3.75	1226	0.296	3.584	C-O/N
	285.61	1.64	667		1.950	C-N
	284.24	1.71	2784		8.140	C-C
N-1s	401.2	4.27	4015	0.477	---	Matriz org.
Si-p	100.28	5.09	9916	0.283	---	Si-C

Tabla 12. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra TTA con erosión iónica.

Señal	Posición	FWHM	Área	Factor de sensibilidad	% atómico	Asignado a
O-1s	531.64	2.69	15935	0.711	19.440	O-H/C
	530.5	1.54	42984		52.439	O-V
V	2p _{3/2}	515.44	60085	1.912	27.258	V-O
	2p _{1/2}	522.86	28494		---	
	2p	517.61	14881		---	
C-1s	284.67	2.19	294	0.296	0.861	C-C
N-1s	397.67	3.28	2101	0.477	---	Nitruro
Ar-2p	242.15	4.31	20705	1.011	---	En grafito
Si-2p	100.13	4.27	20250	0.283	---	Si-C

Tabla 13. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra TTN sin erosión iónica.

Señal	Posición	FWHM	Área	Factor de sensibilidad	% atómico	Asignado a
O-1s	531	2.55	19001	0.711	23.22	O-C
	529.73	1.57	32354		39.53	O-V
V	2p _{3/2}	516.41	44531	1.912	20.243	V-O
	2p _{1/2}	523.58	17474		---	
	2p	519.4	6103		---	
C-1s	287.75	2.84	1106	0.296	3.247	C-O/N
	285.19	2.04	2030		5.960	C-N
	284.11	1.44	2656		7.798	C-C
N-1s	400.51	4.17	9256	0.477	---	Matriz org.
Si-2p	99.78	6.11	6936	0.283	---	Silicio

Tabla 14. Cuantificación del porcentaje atómico superficial para la muestra TTN con erosión iónica.

Señal	Posición	FWHM	Área	Factor de sensibilidad	% atómico	Asignado a
O-1s	533.24	2.55	4933	0.711	5.348	O-Si/N
	531.44	1.43	18107		19.632	O-C/H
	530.47	1.52	34653		37.571	O-V
V	2p _{3/2}	515.63	90425	1.912	36.457	V-O
	2p _{1/2}	522.5	39698		---	
C-1s	284.91	2.72	380	0.296	0.989	C-C
N-1s	397.6	4.32	3603	0.477	---	Nitruro
Ar-2p	242.79	4.69	22762	1.011	---	En grafito
Si-2p	99.1	7.09	6851	0.283	---	Silicio

Anexo C. Patrones de difracción

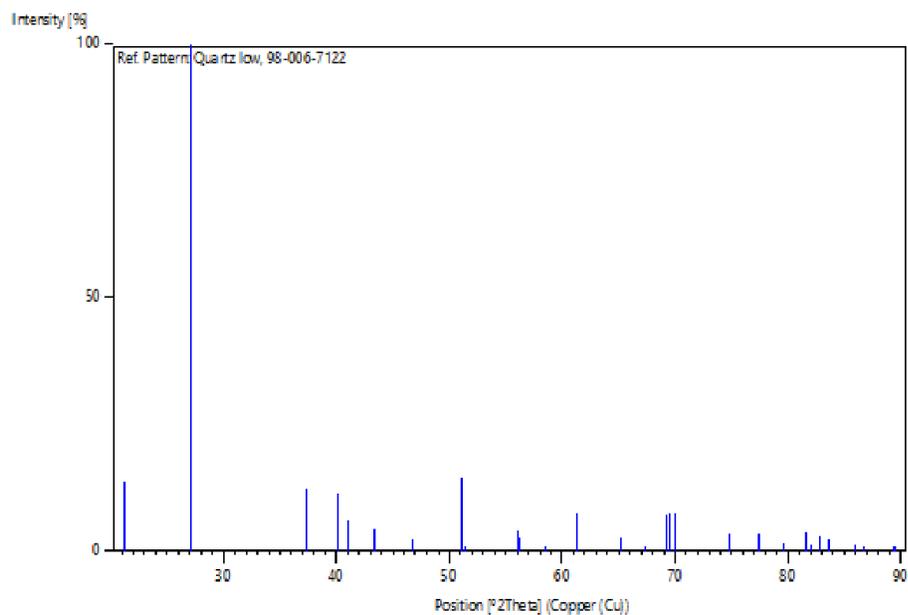


Figura 49. Ficha cristalográfica (ICSD: 67122) del cuarzo bajo utilizado para indexar los índices de Miller del difractograma de la muestra VOX.

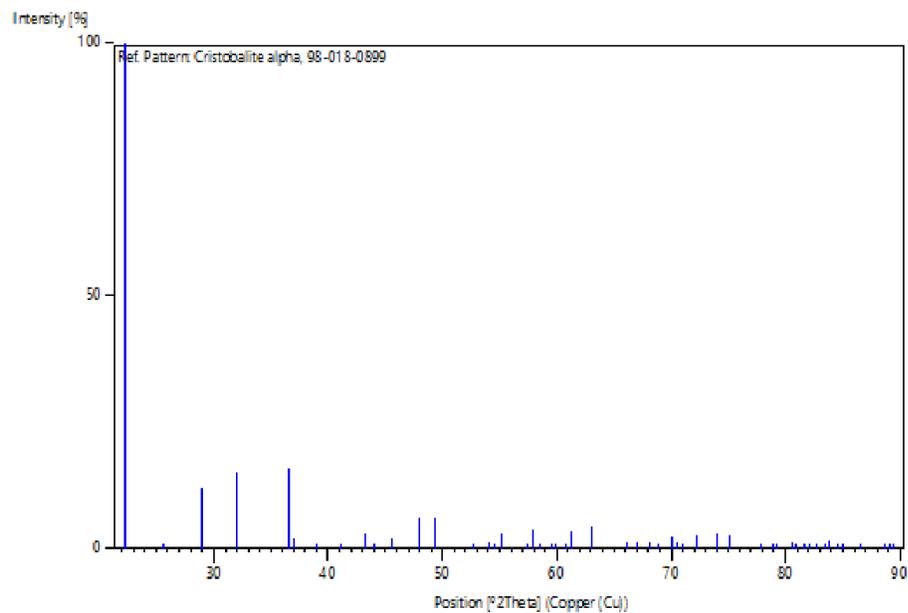


Figura 50. Ficha cristalográfica (ICSD: 180899) del óxido de silicio-Cristobalita alfa para indexar los índices de Miller del difractograma de la muestra TTN Muestra TTN.

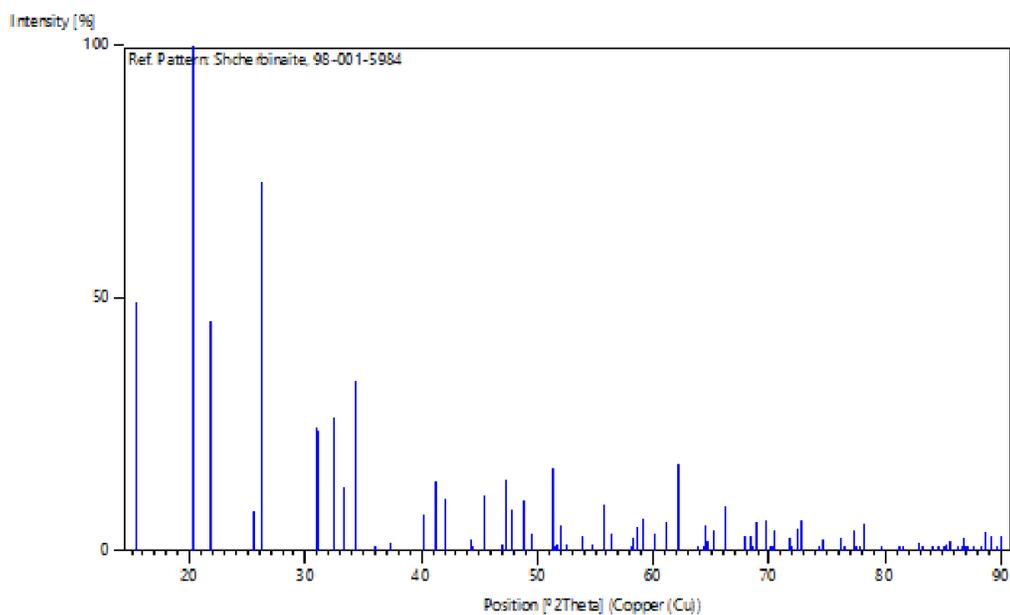


Figura 51. Ficha cristalográfica (ICSD: 15984) pentaóxido de vanadio ortorrómbico para indexar los índices de Miller del difractograma de la muestra TTA.

Anexo D. Algoritmo para el depósito de óxido de vanadio en el equipo BENEQ TFS 200

La primera serie de comandos (antes de REPEAT 2000) son instrucciones para abrir y cerrar las válvulas que se utilizaron para correr los experimentos en el equipo BENEQ. FLOW MFC-NOVS y FLOW MFC-NOPS moderan el flujo de nitrógeno para 2 líneas independientes; el cual fue de 250 sccm y 500 sccm respectivamente. Las temperaturas del reactor y la fuente caliente fueron 140 y 45 grados Celsius (TEMP TE-R1S=140 y TEMP TE-HS2S=45). La temperatura del reactor fue modificada dependiendo el experimento en turno.

Después de los tiempos de espera (WUNTIL y WTIME) el ciclo ALD comenzó. El ciclo ALD se encuentra entre REPEAT 2000 y REND. Se introduce nitrógeno al contenedor durante 1.5s el cual sirve como aumentador de presión (PULSE DV-BHA2, DV-BH2). Seguido de eso hay un tiempo de espera de 50 ms. Después se abre la válvula PULSE DV-PH2 por 50 ms para liberar la mezcla de gases, compuesta por nitrógeno y el precursor VTOP. Esta mezcla de gases viaja por las tuberías hasta llegar al reactor. El tiempo de apertura de la válvula PULSE DV-PH2 vario dependiendo del experimento en curso. Después hay un tiempo de espera de 50 ms seguido de un pulso de nitrógeno por las tuberías por donde paso la mezcla de gases mencionada. Este pulso fue de 1s. Después de esto hubo un tiempo de purga de 2s y después se abrió la válvula PULSE DV-PG1 por 200 ms para liberar la presión de vapor del agua que llegó hasta el reactor. Por último, se termina el ciclo con una purga de 2s.

Después de que termina el número de ciclos, sigue una serie de comandos para mandar las temperaturas del reactor y de la fuente caliente a 0 grados Celsius. También se mandan los flujos de nitrógeno a 0 sccm y se cierran todas las válvulas para asegurar la integridad del equipo.

SPROG

OPEN DV-SN1, DV-NV2

CLOSE DV-VP1

OPEN DV-VP1

 FLOW MFC-NOVS=250

 FLOW MFC-NOPS=500

CLOSE DV-PG1

CLOSE DV-PG8

WUNTIL PT-P1<10 10s

TEMP TE-R1S=140

TEMP TE-HS2S=45

WUNTIL TE-R1>248 1h

WUNTIL TE-HS2>43 1h

WUNTIL TE-R1>TE-R1S 5h

PULSE DV-PH2 500ms

WTIME 1min

REPEAT 2000

PULSE DV-BHA2, DV-BH2 1s500ms

WTIME 50ms

PULSE DV-PH2 50ms

WTIME 50ms

PULSE DV-BHA2 1s

PURGE 2s

PULSE DV-PG1 200ms

PURGE 2s

REND

PULSE DV-BHA2 2 min

TEMP TE-R1S=0

TEMP TE-HS2S=0

CLOSE DV-PL1, DV-BL1

CLOSE DV-PH1, DV-BH1, DV-BHA1

CLOSE DV-PH2, DV-BH2, DV-BHA2

CLOSE DV-AF

CLOSE DV-PG1

CLOSE DV-PG8

FLOW MFC-NOVS=0

FLOW MFC-NOPS=0

EPROG